

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

aw

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

WATTREMEZ, Catherine
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
40, rue de la Haie-Coq
F-93306 Aubervilliers Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

14 juin 2001 (14.06.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 99101

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR00/02325

Date du dépôt international (jour/mois/année)

16 août 2000 (16.08.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

17 août 1999 (17.08.99)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RC, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW,
MX, MZ, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Antonia Muller

no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 juin 2001 (14.06.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/02325	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99101
Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 17 août 1999 (17.08.99)
Déposant JOYE, Jean-Luc etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

09 mars 2001 (09.03.01)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Antonia Muller

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

WATTREMEZ, Catherine
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
40, rue de la Haie-Coq
F-93306 Courbevoie Cédex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 juin 2001 (14.06.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99101	
Demande internationale no PCT/FR00/02325	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 août 2000 (16.08.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input checked="" type="checkbox"/> le mandataire
<input type="checkbox"/> le représentant commun		
Nom et adresse WATTREMEZ, Catherine Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cédex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone 01 47 68 15 02	
	no de télécopieur 01 47 68 16 56	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input type="checkbox"/> le nom	<input checked="" type="checkbox"/> l'adresse
<input type="checkbox"/> la nationalité		
<input type="checkbox"/> le domicile		
Nom et adresse WATTREMEZ, Catherine Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Courbevoie Cédex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	no de téléphone 01 53 56 50 00	
	no de télécopieur 01 53 56 54 10	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	


Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Antonia Muller
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99101	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02325	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/08/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 17/08/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C11D1/722		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 09/03/2001	Date d'achèvement du présent rapport 10.07.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Diebold, A N° de téléphone +49 89 2399 8442	





RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02325

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-14 version initiale

Revendications, N°:

1-13 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02325

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

Concernant le point V:

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- 1) Le mode de réalisation de l'invention décrit à la page 5, lignes 26-32, c'est à dire la définition des radicaux R^1 et R^2 n'est pas couvert par la revendication 1 principale. De même, la définition desdits radicaux R^1 et R^2 citée à la page 5, lignes 26-32 est différente de celle mentionnée à la page 3, lignes 1-3.

En effet, à la page 3, lignes 1-3 et dans la revendication 1, il est mentionné que les radicaux R^1 et R^2 peuvent être identiques ou différents et représentent un hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , de préférence en C_1 - C_6 , alors qu'à la page 5, lignes 26-32, il est cité que lesdits radicaux R^1 et R^2 peuvent être identiques ou différents et représentent un hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , **à la condition que l'un des deux soit différent de l'hydrogène.**

Ce défaut de concordance laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée et de ce fait la présente demande n'est pas claire (article 6 PCT).

Pour l'élaboration de ce rapport d'examen préliminaire international concernant la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle, seule la définition donnée dans la revendication principale 1 pour les radicaux R^1 et R^2 a été prise en compte.

- 2) Il est fait référence aux documents D1 et D2 suivants, cités dans le rapport de recherche international:

D1 = FR-A-2 757 508

D2 = WO-A-96/01245

- 3) Les revendications 1 à 13 de la présente demande répondent aux exigences de l'article 33(2) PCT. En effet, aucun document compris dans l'état de la technique ne se rapporte à l'utilisation de composés terpéniques comprenant des motifs oxypropylénés et oxyéthylénés dans des applications de dégraissage/nettoyage de surfaces dures, et plus particulièrement de surfaces métalliques, telle que définie

dans les revendications de la présente application.

- 4) Les présentes revendications 1 à 13 répondent également aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne l'activité inventive (article 33(3) PCT) pour les raisons suivantes.

Le document D1 a pour objet des dérivés terpéniques bicycloheptyles ou bicycloheptényles polyalcoxylés dont le groupement polyalcoxy comprend au moins une séquence polyoxyéthylène et au moins deux séquences polyoxyalkylènes supérieures (séquences polyoxypropylène notamment), l'une desdites séquences polyoxyalkylènes supérieures se trouvant en extrémité de chaîne desdits dérivés terpéniques polyalcoxylés, leur procédé de préparation ainsi que leur utilisation comme agents dé moussants de milieux aqueux moussants. Il a été observé que ces dérivés terpéniques polyalcoxylés sont non seulement peu moussants, mais présentent en outre des propriétés performantes de dé moussage des milieux aqueux moussants et peuvent de ce fait être utilisés comme agents dé moussants, notamment des milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques.

Les dérivés terpéniques polyalcoxylés mentionnés dans D1 diffèrent de ceux utilisés dans la présente demande par le fait que dans D1, une séquence polyoxyalkylène supérieure (notamment polyoxypropylène [PO]) se trouve en extrémité de chaîne desdits dérivés, alors que dans la présente demande, une séquence polyoxyéthylène se trouve en extrémité de chaîne desdits dérivés. De plus, ces dérivés terpéniques polyalcoxylés sont utilisés dans D1 pour leur propriétés de dé moussage des milieux aqueux susceptibles de former des mousses, alors que dans la présente demande, lesdits dérivés sont employés pour ce qui concerne le pouvoir dégraissant de la composition mise en oeuvre, ainsi que sa capacité à ne pas créer de mousse. Finalement, les exemples 3 et 4 cités dans D1 mentionnent l'utilisation de Nopol 2 OP / 5,1 OE et de Nopol 3 OP / 6 OE comme agent tensioactif dé moussant.

Cependant, les résultats des tests comparatifs (exemples 1 et 2) joints à la présente demande démontrent que les produits conformes à l'invention sont toujours plus actifs que les agents Nopol 2 OP / 5,1 OE et Nopol 3 OP / 6 OE mis en oeuvre à titre de comparaison.

Le document D2 concerne des dérivés d'origine terpénique constitués par des bicycloheptyles ou bicycloheptényles polyalcoxylés et présentant des propriétés

tensioactives et/ou parfumantes et favorisant peu l'apparition de mousse. Il est également mentionné que ces produits d'origine terpénique peuvent être utilisés comme agents de nettoyage industriel de surfaces métalliques. Dans ce but, les produits d'origine terpénique utilisés dans les formulations dégraissantes de tôles métalliques des exemples 8 et 9 sont dérivés de composés terpéniques du type Nopol et comprennent 0 ou 2 motifs oxypropylénés [OP] et 3,3, 5,1, 7,5 et 10,3 motifs oxyéthylénés [OE]. Ces composés terpéniques ne sont cependant pas couverts par l'objet de la revendication 1 de la présente demande, puisque les dérivés revendiqués comprennent de 3 à 5 motifs oxypropylénés [OP]. De surcroît, les résultats des tests comparatifs joints à la présente demande (exemples 1 à 4) démontrent que lesdits dérivés présentent des propriétés de dégraissage de surfaces dures et de moussage inattendues, ne découlant pas d'une manière évidente du document D2. Par conséquent, l'objet des revendications 1 à 13 implique une activité inventive (article 33(3) PCT).

- 5) Les revendications 1 à 13 répondent aux exigences de l'article 33(4) PCT, car l'objet de ces revendications est susceptible d'application industrielle dans le domaine des compositions détergentes.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference R 99101	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02325	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)	Priority date (day/month/year) 17 August 1999 (17.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 1/722,		
Applicant RHODIA CHIMIE		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of _____ sheets.
- This report contains indications relating to the following items:
 - I ☒ Basis of the report
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain documents cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 March 2001 (09.03.01)	Date of completion of this report 10 July 2001 (10.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02325

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-14, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-13, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/02325

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- 1) The embodiment of the invention described on page 5, lines 26-32, i.e. the definition of the radicals R'1 and R'2, is not covered by the main Claim 1.

Also, the definition of said radicals R'1 and R'2 cited on page 5, lines 26-32, is different from that mentioned on page 3, lines 1-3.

Indeed, page 3, lines 1-3 and Claim 1 mention that the radicals R'1 and R'2 can be the same or different and are a hydrogen or a hydrocarbonaceous C₁-C₂₂, preferably C₁-C₆, radical, saturated or not, linear, branched or cyclic, whereas page 5, lines 26-32 states that the radicals R'1 and R'2 can be the same or different and are a hydrogen or a hydrocarbonaceous C₁-C₂₂ radical, saturated or not, linear, branched or cyclic, **on condition that one of the two is not hydrogen.**

This inconsistency casts doubt on the subject matter for which protection is sought, and the present application is therefore not clear (PCT Article 6). For this International Preliminary Examination Report concerning novelty, inventive step and industrial applicability, only the definition given for the radicals R'1 and R'2 in main Claim 1 has been taken into account.

- 2) Reference is made to the following documents D1 and D2 cited in the International Search Report:

D1: FR-A-2 757 508

D2: WO-A-96/01245

- 3) Claims 1-13 of the present application comply with the requirements of PCT Article 33(2). Indeed, no document of the prior art refers to the use of terpenic compounds comprising oxypropylene and oxyethylene units in uses for degreasing/cleaning hard surfaces, and more particularly metallic surfaces, as defined in the claims of the present application.
- 4) Claims 1-13 also comply with the PCT requirements as regards inventive step (PCT Article 33(3)) for the following reasons.

The subject matter of document D1 concerns polyalkoxylated bicycloheptyl or bicycloheptenyl terpenic derivatives, of which the polyalkoxy grouping comprises at least one polyoxyethylene sequence and at least two higher polyoxyalkylene sequences (in particular polyoxypropylene sequences), one of said higher polyoxyalkylene sequences being at the end of the chain of said polyalkoxylated terpenic derivatives; their method of preparation; as well as their use as antifoaming agents of foaming aqueous media. It has been noted that these polyalkoxylated terpenic derivatives not only are low-foaming but also have effective properties of defoaming foaming aqueous media and can be used as antifoaming agents, in particular of

aqueous media for degreasing metallic sheets in an alkaline environment.

The polyalkoxylated terpenic derivatives mentioned in D1 differ from those used in the present application by the fact that in D1, a higher polyoxyalkylene sequence (in particular polyoxypropylene [PO]) is located at the end of the chain of said derivatives, whereas in the present application a polyoxyethylene sequence is located at the end of the chain of said derivatives. Moreover, these polyalkoxylated terpenic derivatives are used in D1 for their properties of defoaming foam-forming aqueous media, whereas in the present application said derivatives are used for the degreasing ability of the composition used, as well as its ability not to create foam. Finally, Examples 3 and 4 cited in D1 mention the use of Nopol 2 OP / 5.1 OE and Nopol 3 OP / 6 OE as an antifoaming surfactant. However, the results of comparative tests (Examples 1 and 2) appended to the present application show that the products as per the invention are always more active than the Nopol 2 OP / 5.1 OE and Nopol 3 OP / 6 OE surfactants used for comparison.

Document D2 concerns derivatives of terpenic origin, consisting of polyalkoxylated bicycloheptyls or bicycloheptenyls, having surfactant and/or scenting properties, and not very favourable to the appearance of foam. It also mentions that these products of terpenic origin can be used as industrial cleaning agents for metallic surfaces. For this purpose, products of terpenic origin used in the formulations for degreasing metallic sheets of Examples 8 and 9 are derived from terpenic

compounds of the Nopol type, and comprise 0 or 2 oxypropylene units [OP] and 3.3, 5.1, 7.5 and 10.3 oxyethylenated units [OE]. These terpenic compounds are however not covered by the subject matter of Claim 1 of the present application, since the claimed derivatives comprise from 3 to 5 oxypropylenated units [OP]. Moreover, the results of the comparative tests appended to the present application (Examples 1-4) show that said derivatives have unexpected properties of degreasing hard surfaces and of foaming, which do not obviously follow from document D2. The subject matter of Claims 1-13 therefore involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

- 5) Claims 1-13 comply with the requirements of PCT Article 33(4), as the subject matter of these claims is industrially applicable in the field of detergent compositions.

WO 01/12765 A1

**UTILISATION DE COMPOSES TERPENIQUES
POLYOXYPROPYLENES / POLYOXYETHYLENES
COMME AGENTS DE DEGRAISSAGE DE SURFACES DURES**

5

La présente invention a pour objet l'utilisation de composés terpéniques comprenant des motifs oxypropylénés et oxyéthylénés, en tant qu'agents de dégraissage/nettoyage de surfaces dures, et plus particulièrement de surfaces métalliques.

10 Le domaine du nettoyage/dégraissage de surfaces métalliques demande des performances très élevées, notamment pour ce qui concerne le pouvoir dégraissant de la composition mise en œuvre, ainsi que sa capacité à ne pas créer de mousse. Notons de plus que ces résultats sont bien souvent requis alors que les conditions de mises en œuvre sont très difficiles. Ainsi, les méthodes d'aspersion sont très favorables à
15 l'apparition de mousse, du fait que le bain de traitement est appliqué sous pression.

Les composés actuellement mis en œuvre dans ce domaine sont pour l'essentiel des alkylphénols éthoxylés. Ces composés présentent intrinsèquement des propriétés de dégraissage très satisfaisantes. Cependant, ils présentent un important inconvénient, celui de favoriser l'apparition de mousse. Ce phénomène rédhibitoire dans cette
20 application, est diminué par l'ajout d'un agent dé moussant, comme par exemple des alcools linéaires alcoxylés. Cependant, la présence de ce type de composé diminue de manière non négligeable, et ceci de façon définitive, l'activité dégraissante de l'alkylphénol éthoxylé. En effet, il n'est pas possible de compenser la perte d'activité par un ajout supplémentaire d'alkylphénol, de manière à récupérer le niveau d'activité initial.

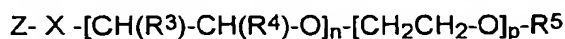
25 Dans le brevet WO 96/01245 sont décrits des composés terpéniques alcoxylés présentés comme de bons dégraissants favorisant peu l'apparition de mousse. Les composés exemplifiés sont dérivés de composés terpéniques du type du nopol ou de l'arbanol, et comprennent 0 à 2 motifs oxypropylénés et 3,3 à 10,3 motifs oxyéthylénés.

Ces composés dont l'intérêt n'est pas remis en doute ici, ne donnent cependant
30 pas de bons résultats dans l'application très particulière du traitement des surfaces dures et notamment métalliques. En effet, ils ne répondent pas simultanément aux deux critères requis dans ce domaine, que sont une activité de dégraissage élevée et une action défavorable à l'apparition de mousse. Ceci a pour conséquence de rendre nécessaire l'augmentation de la teneur en composé dans la formulation et/ou de l'ajout
35 d'un agent dé moussant, avec les inconvénients que l'on sait. Il est en outre précisé que malgré l'ajout de quantités importantes de ces composés, les niveaux de dégraissage atteints sont au plus équivalents à ceux des alkylphénols éthoxylés.

Comme on peut le constater, il est nécessaire de pouvoir disposer de composés dont le pouvoir dégraissant est très élevé, et qui ne soient pas à l'origine de l'apparition d'un niveau de mousse important. L'utilisation de tels composés présenterait le double avantage de ne pas rendre nécessaire l'emploi de quantités importantes de ce composé, ni l'ajout de composés supplémentaires, comme des agents dé moussants.

La présente invention a pour objectif de proposer d'utiliser un composé terpénique particulier, satisfaisant au double critère mentionné auparavant, dans l'application du nettoyage/dégraissage de surfaces dures et notamment de surfaces métalliques, et ce, à des concentrations faibles.

Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation pour le nettoyage dégraissage de surfaces dures, d'au moins un composé, mis en œuvre avec une concentration comprise entre 0,01 et 10 g/l, lors de l'utilisation de ce dernier, de formule suivante :



formule dans laquelle

- Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, avec

$$a+b+c = 5$$

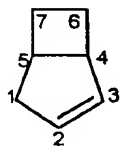
$$a = 2, 3 \text{ ou } 4,$$

$$b = 2 \text{ ou } 1$$

$$c = 0 \text{ ou } 1,$$

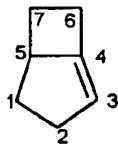
ledit radical étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle de C₁-C₆, et comprenant un squelette Z choisi parmi ceux indiqués ci-dessous, ou aux squelettes correspondants, dépourvus de double liaison :

a)



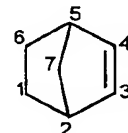
[3.2.0]

b)



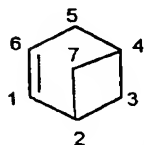
[3.2.0]

c)



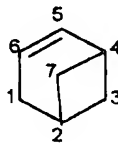
[2.2.1]

d)



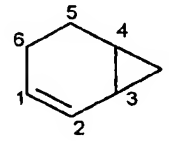
[3.1.1]

e)



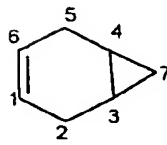
[3.1.1]

f)



[4.1.0]

g)



[4.1.0]

- X représente -CH₂-C(R¹)(R²)-O- ou -O-CH(R¹)-CH(R²)-O- dans lesquelles :

- R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , de préférence en C_1 - C_6 ,
- R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , à la condition qu'au moins l'un des radicaux R^3 ou R^4 soit différent de l'hydrogène ;
- R^5 représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, en C_1 - C_{22} , éventuellement substitué, ou un groupement choisi parmi les suivants :
 - SO₃M
 - OPO₃(M)₂
 - (CH₂)_r-COOM
 - (CH₂)_z-SO₃M,
 formules dans lesquelles
- * M représente l'hydrogène, un métal alcalin ou une fonction ammonium N(R)₄⁺, dans laquelle R, identiques ou non, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , éventuellement hydroxylé ;
- * r est compris entre 1 et 6 ;
- * z est compris entre 1 et 6 ;
- n est un nombre entier ou non, compris entre 3 et 5 inclus ;
- p est un nombre entier ou non compris entre 6 et 10, les bornes étant exclues.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Les composés mis en œuvre dans le cadre de la présente invention vont tout d'abord être décrits.

Un premier type de composés est défini par la formule (I) dans laquelle X est égal à -CH₂-C(R¹)(R²)-O-.

Ainsi, ce composé, ci-après composé (Ia), correspond à la formule suivante :

Z-CH₂-C(R¹)(R²)-O-[CH(R³)-CH(R⁴)-O]_n-[CH₂CH₂-O]_p-R⁵

Formule dans laquelle Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, n et p ont la signification générale indiquée auparavant.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical Z est choisi parmi les radicaux des formules c) à g).

Il est à noter que le radical Z est plus particulièrement rattaché au reste de la chaîne par l'intermédiaire de l'un quelconque des atomes de carbone 1 à 6 ; les atomes de carbone 1, 5 et 6 étant préférés.

Par ailleurs, le radical Z peut être substitué sur au moins l'un de ses atomes de carbone, par deux radicaux alkyles en C₁-C₆, de préférence deux radicaux méthyles.

Plus particulièrement, le carbone 7 est substitué par ces deux radicaux alkyles, plus précisément deux méthyles.

5 L'un des composés préférés de l'invention est donc constitué par un composé dont le radical Z correspond à l'un de ceux apparaissant sur la figure c) à g), et de manière plus préférée, les radicaux d) et e) ; le radical Z étant substitué par deux radicaux méthyles, localisés sur le carbone 7

10 Selon un mode encore plus avantageux de l'invention, le radical Z correspond aux formules d) ou e), rattaché au reste de la chaîne par le carbone 5 ou 1, et portant deux substituants méthyles sur le carbone 7.

De préférence, R¹, R², identiques ou non, représentent un hydrogène, ou un radical méthyle. De préférence, R¹, R², représentent un atome d'hydrogène.

15 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les radicaux R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, à la condition qu'au moins l'un des radicaux R³ ou R⁴ soit différent de l'hydrogène.

20 Plus particulièrement, lesdits radicaux représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le radical méthyle ou le radical éthyle, à la condition qu'au moins l'un de ces deux radicaux soit différent de l'hydrogène. De préférence, l'un des radicaux représente l'hydrogène, l'autre un radical méthyle.

R⁵ représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, éventuellement substitué, en C₁-C₂₂, ou un groupement choisi parmi -SO₃M, -OPO₃(M)₂, -(CH₂)_r-COOM, -(CH₂)_z-SO₃M ; formules
25 dans lesquelles :

- * M représente l'hydrogène, un métal alcalin ou une fonction ammonium N(R)₄⁺, dans laquelle R, identiques ou non, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₆, éventuellement hydroxylé ;
- 30 * r est compris entre 1 et 6 ;
- * z est compris entre 1 et 6.

Dans le cas où R⁵ est un radical hydrocarboné, ce dernier est plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₆, ou un radical alkylphényle, éventuellement substitué par un halogène (tel que le chlore par exemple).

35 De préférence, R⁵ est un atome d'hydrogène.

Enfin, n est un nombre entier ou non, compris entre 3 et 5 inclus et p est un nombre entier ou non, compris entre 6 et 10, les bornes étant exclues.

Selon un premier mode de réalisation particulier de la présente invention, la valeur de n est de 3.

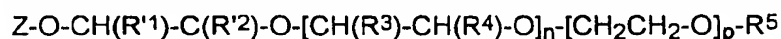
En outre, la valeur de p est plus particulièrement comprise entre 6,2 et 7, bornes comprises. De préférence, p est compris entre 6,3 et 7, bornes comprises.

5 Selon un second mode de réalisation particulier de l'invention, n est compris entre 4 et 5, bornes comprises.

De plus, la valeur de p est de préférence comprise 7 inclus et 10 exclu, de préférence entre 8 inclus et 10 exclu.

10 Un second type de composés est défini par la formule (I) dans laquelle X représente -O-CH(R'¹)-CH(R'²)-O-.

Ainsi, ce composé, ci-après composé (Ib), correspond à la formule suivante :



Formule dans laquelle Z, R'¹, R'², R³, R⁴, R⁵, n et p ont la signification générale indiquée auparavant.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical Z correspond au radical c), le composé bicyclique ne comportant pas de double liaison.

Là encore, il est à noter que le radical Z est plus particulièrement rattaché au reste de la chaîne par l'intermédiaire de l'un quelconque des carbone 1 à 6. Les atomes de carbone 1, 3, 4 ou 6 sont plus particulièrement retenus.

20 Par ailleurs, le radical Z peut être substitué sur au moins l'un de ses atomes de carbone, par deux radicaux alkyles en C₁-C₆, de préférence deux radicaux méthyles.

Plus particulièrement, le carbone 7 est substitué par ces deux radicaux alkyles, plus précisément deux méthyles.

25 De plus, le radical Z porte sur l'un des atomes de carbone 2 ou 5, un substituant alkyle en C₁-C₆, de préférence un radical méthyle.

Plus particulièrement, et comme mentionné auparavant, les radicaux R'¹ et R'², identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, à la condition que l'un des deux soit différent de l'hydrogène.

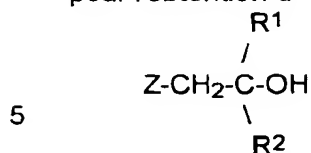
30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdits radicaux représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le radical méthyle.

35 Ce qui a été indiqué à propos des radicaux R³, R⁴ et R⁵, ainsi que des valeurs de n et p et des variantes préférées liées à ces valeurs, reste valable et ne sera pas repris à nouveau.

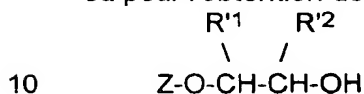
Un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention est constitué par l'utilisation des composé de type (Ia) décrit auparavant.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés en faisant réagir :

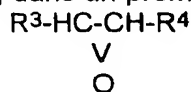
pour l'obtention d composés (Ia), un réactif de formule (IIa)



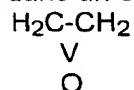
ou pour l'obtention de composé (Ib), un réactif de formule (IIb)



avec, dans un premier temps, un réactif de formule (IIIop)



puis, dans un second temps, avec un réactif de formule (IIIoe)



Les radicaux Z, R¹, R², R³ et R⁴ ont été définis auparavant.

La réaction peut de plus être mise en œuvre en présence d'un catalyseur.

Parmi les catalyseurs convenables, on peut citer les bases fortes comme les hydroxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium quaternaires de type N(R)₄⁺, dans laquelle R, identiques ou non, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le méthyle, l'éthyle. Les hydroxydes de sodium, potassium, de tétraméthylammonium conviennent à la réalisation de cette réaction.

On peut de même utiliser des catalyseurs choisis parmi les alcoxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme par exemple le méthylate, l'éthylate, le tertibutylate de sodium ou de potassium. Il est à noter que l'on aussi peut mettre en œuvre, à titre de catalyseur, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, de préférence les amines aliphatiques, ces amines pouvant comporter d'autre fonctions comme notamment des fonctions éther. A titre d'exemple de catalyseur de ce type, on peut citer la N,N-diméthyllaurylamine.

Dans le cas d'un catalyseur basique, la quantité est plus particulièrement comprise entre 0,5 et 40 mg rapportée au poids de produit final.

il est envisageable de mettre en œuvre cette réaction en présence d'un acide de Lewis, comme BF₃ (gazeux ou en solution dans un éther), SnCl₄, SbCl₅.

La quantité de catalyseur acide varie plus particulièrement entre 0,1 et 10 mmoles par mole de réactif (IIa) ou (IIb).

La mise en contact est effectuée à une température suffisante pour permettre l'accomplissement de la réaction. A titre indicatif, la température est supérieure à 100°C, plus particulièrement comprise entre 120 et 250°C, et de préférence comprise entre 150 et 200°C.

Avantageusement, la réaction est réalisée sous une atmosphère inerte dans les conditions de la réaction, comme l'azote, ou un gaz rare comme l'argon ou encore le monoxyde de carbone. L'azote est préféré.

La réaction peut se dérouler sous pression atmosphérique, sous pression réduite
5 ou en légère suppression. Habituellement, on préfère travailler sous une pression comprise entre 1 et 4 bar.

La préparation des réactifs (IIa) et (IIb) a été décrite dans la demande WO 96/01245, à laquelle on pourra se référer.

Les quantités des composés (IIIop) et (IIIoe) sont calculées en fonction des
10 caractéristiques de la formule (I), plus particulièrement des valeurs souhaitées de n et p.

Ces deux composés sont introduits successivement, de manière à obtenir un composé de formule (I) séquencé.

A l'issue de la réaction, on neutralise de préférence le mélange réactionnel, afin
d'obtenir un pH compris entre 5 et 8, de préférence 6 et 7.

15 La neutralisation est faite au moyen d'acide acétique, ou d'hydroxyde, de carbonate ou de bicarbonate de sodium, selon la nature du catalyseur mis en jeu dans la réaction.

A l'issue de cette réaction, le composé (I) est tel que le radical R^5 est l'hydrogène.

Il est tout à fait possible de mettre en œuvre une étape de fonctionnalisation dudit
20 radical, c'est-à-dire une étape visant à transformer l'hydrogène terminal en l'un des autres radicaux R^5 , tels que définis auparavant. Ainsi, on peut mettre en œuvre une opération d'éthérification ou d'estérification de l'atome d'hydrogène terminal ; cette étape est bien connue en elle-même ; elle est de préférence réalisée après la neutralisation.

25 Ainsi, peut être réalisée la préparation :

- d'éthersulfates ($R^5 = -SO_3M$), selon le mode opératoire décrit dans GB 1 111 208 ou US 3,392,185
- d'étherphosphates ($R^5 = -OPO_3(M)_2$), selon le mode opératoire décrit dans US 3,331,896
- 30 - d'éthercarboxylates ($R^5 = -(CH_2)_rCOOM$), selon le mode opératoire décrit dans US 2,623,900 ou US 2,983,738
- d'éthersulfonates ($R^5 = -(CH_2)_zSO_3M$), selon le mode opératoire décrit dans US 2,115,192, US 4,978,780 ou K. SUGA, Austr. J. Chem., 21, 2333 (1968)
- d'alkyléthers ($R^5 =$ radical hydrocarboné), selon le mode opératoire décrit dans
35 US 2,913,416.

De plus amples détails concernant ces modes de fonctionnalisation sont décrits dans WO 96/01245.

Les composés selon l'invention sont donc utilisés en tant qu'agent de dégraissage de surfaces dures et plus particulièrement de surfaces métalliques.

Ainsi les composés selon l'invention peuvent être utilisés dans l'industrie du traitement des métaux, mais aussi dans toute application dans laquelle on met en œuvre un dégraissage de telles surfaces comme le dégraissage des puits ou plates-formes d'exploitation pétrolière.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, le composé mis en œuvre selon l'invention, l'est avec une quantité comprise entre 0,01 et 10 g/l, au moment de l'utilisation.

10 Dans le cas du dégraissage de plaques ou tôles métalliques, la concentration en composé est plus particulièrement comprise entre 0,01 et 5 g/l lors de l'utilisation.

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, et plus particulièrement du dégraissage des plates-formes, la concentration en composés est comprise entre 0,01 et 10 g/l au moment de l'utilisation, en composés mis en œuvre selon l'invention.

15 Pour ce qui a plus particulièrement trait au nettoyage du puits, le composé selon l'invention est mis en œuvre avec une concentration de préférence comprise entre 0,01 et 5 g/l.

Les milieux aqueux dégraissants ou détergents contenant les composés selon l'invention, sont de préférence utilisés à une température au moins de l'ordre de leur température de trouble.

20 Les formulations de dégraissage des tôles ou plaques métalliques en milieu alcalin, comprennent, en plus du composé mis en œuvre selon l'invention, une lessive alcaline comprenant au moins l'un des composés suivants :

- au moins un agent contrôlant le pH, comme les hydroxydes, les carbonates, les sesquicarbonates, bicarbonate de métaux alcalins ou alcalino-terreux,
- 25 - au moins un polyphosphate, comme le tripolyphosphate, le pyrophosphate, l'orthophosphate, l'hexamétaphosphate de métal alcalin, alcalino-terreux, d'ammonium du type $N(R_4)^+$ avec R représentant l'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 comprenant éventuellement un atome d'oxygène,
- 30 - au moins un silicate de métal alcalin, comme par exemples les métasilicates de métal alcalin, anhydre ou non, ou leurs mélanges.

La concentration en lessive alcaline lors de l'utilisation est comprise entre 1 et 100 g/l, plus particulièrement entre 5 et 20 g/l.

Les formulations peuvent en outre comprendre :

- 35 - au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C_1-C_4) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates, les alcools et les glycols,

- au moins un agent séquestrant tel que l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediamine tétraacétique, l'acide éthylènediamine tétraméthylphosphonique, l'acide nitrilo-triméthylène phosphonique ou leurs sels,
- des agents tampons tels que les alcanolamines, l'éthylènediamine,
- 5 - des agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

Les concentrations en ces composés varient dans les gammes habituelles du domaine. Cependant, à titre d'illustration, la teneur en chacun des composés varie de 0 à 1,5 g/l au moment de l'utilisation.

- 10 Les compositions aqueuses mises en œuvre pour le dégraissage des plates-formes pétrolières peuvent comprendre, outre le composé selon l'invention :

- au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C₁-C₄) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates, les alcools et les glycols,
- au moins un agent contrôlant le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les
- 15 sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins,
- des additifs comme les enzymes, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

Là encore, les concentrations en ces composés varient dans les gammes habituelles du domaine. A titre d'exemple, la teneur en chacun des composés varie de 0 à 1,5 g/l au moment de l'utilisation.

- 20 Les milieux aqueux mis en œuvre pour le nettoyage des puits de pétrole peuvent comprendre, outre le composé selon l'invention :

- au moins un agent permettant d'ajuster le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux,
- 25 - des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total de la composition aqueuse, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux,
- si nécessaire, des agents alourdissants de manière à maintenir une pression hydrostatique satisfaisante dans le puits.

- 30 A titre d'exemple de tels composés, on peut citer les sels solubles ou au moins partiellement solubles comme les halogénures de métaux alcalin ou alcalino-terreux. On peut de même utiliser les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange. On peut d'ailleurs même utiliser des sels d'acides organiques, comme les formiates, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

- 35 Il est possible de mettre en œuvre, bien que non préférés, des sels insolubles tels que les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux ; les bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc.

- des hydrocolloïdes comme les polysaccharides d'origine végétale, tels que les polygalactomannanes, la cellulose, les amidons et leurs dérivés ; les polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane ou des dérivés désacétylés.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention, bien que non préféré, en ajoutant aux formulations précédemment décrites, des agents tensioactifs (anioniques, cationiques, zwitterioniques, amphotères), de préférence peu moussants, ainsi que d'autres additifs.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE 1

15

Cet exemple a pour objet la synthèse de 6,6-diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène-2 éthanol comprenant des motifs oxypropylénés (OP) et motifs oxyéthylénés (OE) variables.

20

La synthèse du 6,6-diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène-2 éthanol comprenant x motifs oxypropylénés (OP) et y motifs oxyéthylénés (OE) est réalisée comme suit :

Le 6,6-diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène-2 éthanol (nopol) utilisé est commercialisé par la société Fluka.

25 Dans un réacteur d'éthoxylation de 5 litres, on introduit le nopol (6 moles) et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50%, 3,1 g).

Le milieu réactionnel est déshydraté à 120°C sous un flux d'azote.

On chauffe ensuite à 170°C et l'on introduit de l'oxyde de propylène (x équivalents molaires). Une fois l'oxyde de propylène introduit, on ajoute l'oxyde d'éthylène (y équivalents molaires).

30

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi, neutralisé par addition d'acide acétique jusqu'à obtenir un pH de 7. Le liquide obtenu est filtré sur une terre absorbante (Clarcel DIC).

Tableau des composés synthétisés selon la méthode indiquée ci-dessus :

Composés	Nombre d'OP (x)	Nombre d'OE (y)
Selon l'invention		
1	3	6,3
2	3	7
3	3	7,5
4	4	7
5	4	8
6	5	7
7	5	8
Comparatifs		
8	3	6
9	3	10
10	2	5

5 EXEMPLE 2

Cet exemple a pour objectif de comparer les propriétés de dégraissage des composés selon l'invention 1 et 3, des composés comparatifs 10, 11 et 12, ainsi que celles obtenus avec l'Igepal NP10 démoissé.

10

- Graissage

Des plaques en acier prédégraissées de marque "Q-Panel" Stock n° R-36 type "Dull matt finish" de 0,8 x 76 x 152 mm sont immergées pendant 2 minutes dans une huile entière lubrifiante formulée pour laminage de tôles en acier pour automobiles, de
15 marque QUAKER 6130 N de Quaker Chemicals, puis suspendues pour égouttage pendant 24 heures.

- Nettoyage et rinçage

Les plaques graissées sont introduites dans une machine de dégraissage par
20 aspersion CIEMME LARO 350. La température de dégraissage est de 45°C et la pression de 2 bar.

Avant lecture de la qualité du dégraissage, les plaques sont rincées sous filet d'eau courante 2 ml/min pendant 5 secondes sur chaque face.

- Milieu de dégraissage

- On prépare un milieu de dégraissage basique (pH 12-13) par dilution dans l'eau de 20 g/l d'une lessive aqueuse contenant 45% en poids de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, métasilicate de sodium (SIMET GA5, 5 granulés de métasilicate anhydre et de métasilicate pentahydraté, commercialisé par Rhodia Chimie) et de pyrophosphate tetrapotassique, et ajout de 1 g/l du composé à tester.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Composé	Temps de dégraissage (*)
1	30 secondes
3	30 secondes
8 comparatif	45 secondes
9 comparatif	55 secondes
10 comparatif	> 2 minutes
Igepal démoussé (**)	45 secondes

- 10 (*) Le temps de dégraissage est le temps nécessaire pour atteindre un recouvrement complet des deux faces par un film d'eau continu.
- (**) L'Igepal démoussé est un mélange d'Igepal CO-660 (nonyphénol 10 OE) et de Miravon B12DF (50/50)

- 15 On constate bien que le produit conforme à l'invention est toujours plus actif que les agents mis en œuvre à titre de comparaison.

EXEMPLE 3

- 20 Cet exemple a pour objectif de comparer les propriétés de dégraissage des composés selon l'invention 4 à 7, ainsi que celles obtenus avec l'Igepal NP9 non démoussé.

- Graissage

- 25 On applique au pinceau, sur des plaques en acier prédégraissées de 0,8 x 24 x 101 mm, une huile de marque Pennzoil 80W-90 commercialisée par Pennzoil Products Company (Houston, Texas), de manière à obtenir un dépôt d'huile d'environ 0.015 g/cm². Elles sont ensuite stockées à l'air pendant 24 heures.

- 30 La quantité d'huile est mesurée par pesée de la plaque avant et après application de l'huile.

- Nettoyage et rinçage

On immerge la plaque dans un litre de milieu de dégraissage, sous agitation magnétique (100 tr/min), à 50°C pendant 10 minutes.

Avant lecture de la qualité du dégraissage, les plaques sont rincées sous filet d'eau courante 2 ml/min pendant 5 secondes sur chaque face, puis séchées à 80°C.

La mesure de l'efficacité de l'opération est calculée par pesée de la plaque avant et après traitement avec le milieu de dégraissage.

- Milieu de dégraissage

On prépare un milieu de dégraissage basique (pH 12-13) par dilution dans l'eau de 20 g/l d'une lessive aqueuse contenant 1,5 g/l de pyrophosphate tétrapotassique, et ajout de 1 g/l du composé à tester.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Composé	% d'huile enlevée
4	58
5	62
6	54
7	72
Igepal (*)	51

(*) L'Igepal est un Igepal CO-630 qui est un nonylphénol 9 OE.

On constate que les produits selon l'invention sont toujours plus efficaces que le produit de référence Igepal.

EXEMPLE 4

Cet exemple a pour objectif de comparer les propriétés de moussage des composés obtenus aux exemples 1 à 9, ainsi que celles obtenues avec les composés comparatifs Igepal démoussé, Igepal seul.

Test de mousse :

On prépare un milieu de dégraissage basique (pH 12-13) par dilution dans l'eau de 20 g/l d'une lessive aqueuse contenant 45% en poids de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, métasilicate de sodium (SIMET GA5, granulés de métasilicate anhydre et de métasilicate pentahydraté, commercialisé par

Rhodia Chimie) et de pyrophosphate tétrapotassique et ajout de 1 g/l du composé à tester.

Le test est réalisé à 50°C.

La mousse est obtenue par agitation de 900 g de solution à l'aide d'un agitateur à turbine (turbine 40mm, vitesse 2000tr/min) pendant 5 minutes.

La lecture du niveau de mousse est faite dans une éprouvette après 5 minutes de repos.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Composé	Niveau de mousse
1	20 ml
3	70 ml
4	20 ml
5	50 ml
6	20 ml
7	30 ml
Igepal démoussé (*)	70 ml
Igepal seul (**)	950 ml

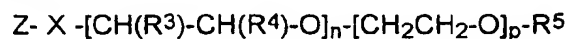
(*) L'Igepal démoussé est un mélange d'Igepal CO-660 (nonyphénol 10 OE) et de Miravon B12DF (50/50).

(**) L'Igepal : Igepal CO-660 (nonyphénol 10 OE).

Le tableau ci-dessus, en combinaison avec les résultats de dégraissage des exemples précédents, montre que seul les composés selon l'invention satisfont au double critère pouvoir dégraissant élevé et niveau de mousse compatible avec une utilisation pour le dégraissage de plaques métalliques.

REVENDICATIONS

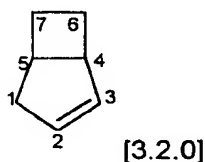
1. Utilisation dans des applications de dégraissage/nettoyage de surfaces dures,
5 comme des surfaces métalliques, d'au moins un composé, mis en œuvre avec une concentration entre 0,01 et 10 g/l, lors de l'utilisation de ce dernier, de formule (I) suivante :



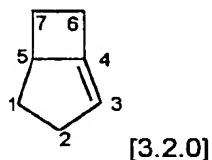
formule dans laquelle

- 10 Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, avec
 $a+b+c = 5$
 $a = 2, 3$ ou 4,
 $b = 2$ ou 1
 $c = 0$ ou 1,
 15 ledit radical étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle de $\text{C}_1\text{-C}_6$, et comprenant un squelette Z choisi parmi ceux indiqués ci-dessous, ou aux squelettes correspondants, dépourvus de double liaison :

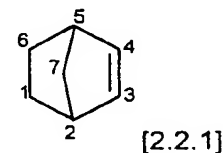
a)



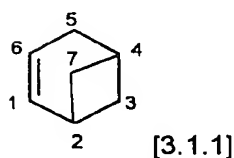
b)



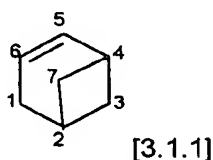
c)



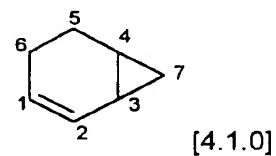
d)



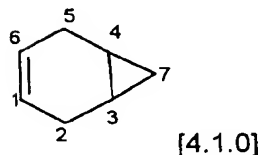
e)



f)



g)



X représente $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{-O-}$ ou $\text{-O-CH}(\text{R}^1)\text{-C}(\text{R}^2)\text{-O-}$ dans lesquelles :

- 20 R^1 , R^2 , R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$,

R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , à la condition qu'au moins l'un des radicaux R^3 ou R^4 soit différent de l'hydrogène ;

5 R^5 représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, en C_1 - C_{22} , éventuellement substitué, ou un groupement choisi parmi les suivants :

- SO_3M

- $OPO_3(M)_2$

10 - $(CH_2)_r - COOM$

- $(CH_2)_z - SO_3M$,

formules dans lesquelles

15 * M représente l'hydrogène, un métal alcalin ou une fonction ammonium $N(R)_4^+$, dans laquelle R , identiques ou non, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{22} , éventuellement hydroxylé ;

* r est compris entre 1 et 6 ;

* z est compris entre 1 et 6 ;

n est un nombre entier ou non, compris entre 3 et 5 inclus ;

p est un nombre entier ou non compris entre 6 et 10, les bornes étant exclues.

20

2. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), n est égal à 3.

25

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), p est compris entre 6,2 et 7, bornes incluses, de préférence entre 6,3 et 7, bornes incluses.

30

4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), n est compris entre 4 et 5.

5. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), p est compris entre 7 inclus et 10 exclu, de préférence entre 8 inclus et 10 exclu.

35

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), le radical Z est substitué sur au moins l'un de ses carbone par deux groupements alkyles en C_1 - C_6 .

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), X représente $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O}-$ et en ce que le squelette Z est sélectionné parmi les formules c) à g).
- 5 8. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), le squelette Z est choisi parmi les formules d) et e).
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), X représente $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}'^1)-\text{C}(\text{R}'^2)-\text{O}-$ et en ce que le radical Z correspond au squelette c), le squelette bicyclique étant exempt de double liaison.
- 10 10. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé est tel que dans la formule (I), le radical Z est substitué par un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence un radical méthyle sur le carbone 2 ou 5 du bicycle.
- 15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on met en œuvre le composé pour le dégraissage / nettoyage de plaques métalliques ; la concentration en composé étant comprise entre 0,01 et 5 g/l lors de l'utilisation.
- 20 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'on met en œuvre le composé pour le dégraissage / nettoyage de plateformes ; la concentration en composé étant comprise entre 0,01 et 10 g/l lors de l'utilisation.
- 25 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'on met en œuvre le composé pour le dégraissage / nettoyage de puits d'exploitation du pétrole, la concentration en composé selon l'invention est comprise entre 0,01 et 5 g/l.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/02325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D1/722 C11D1/72 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 757 508 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 June 1998 (1998-06-26) claims 1-13; examples 3,4 ---	1, 10, 11
X	WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE ; RICCA JEAN MARC (FR); DERIAN PAUL NOEL (FR);) 18 January 1996 (1996-01-18) cited in the application claims; examples 8,9 page 3, line 13 - line 25 -----	1, 10, 11

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

11/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02325

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757508 A	26-06-1998	AU 714075 B	16-12-1999
		AU 5668098 A	17-07-1998
		BR 9714169 A	29-02-2000
		CN 1245481 A	23-02-2000
		EP 0950043 A	20-10-1999
		WO 9828249 A	02-07-1998
		JP 2000507605 T	20-06-2000
WO 9601245 A	18-01-1996	FR 2721921 A	05-01-1996
		AT 175657 T	15-01-1999
		AU 2928995 A	25-01-1996
		DE 69507302 D	25-02-1999
		DE 69507302 T	17-06-1999
		DK 768997 T	06-09-1999
		EP 0768997 A	23-04-1997
		ES 2131322 T	16-07-1999
		US 5674823 A	07-10-1997
		US 5817885 A	06-10-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 00/02325

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C11D1/722 C11D1/72 C11D11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 757 508 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juin 1998 (1998-06-26) revendications 1-13; exemples 3,4	1, 10, 11
X	WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE ; RICCA JEAN MARC (FR); DERIAN PAUL NOEL (FR);) 18 janvier 1996 (1996-01-18) cité dans la demande revendications; exemples 8,9 page 3, ligne 13 - ligne 25	1, 10, 11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derr > Internationale No

PCT/FR 00/02325

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2757508 A	26-06-1998	AU 714075 B	16-12-1999
		AU 5668098 A	17-07-1998
		BR 9714169 A	29-02-2000
		CN 1245481 A	23-02-2000
		EP 0950043 A	20-10-1999
		WO 9828249 A	02-07-1998
		JP 2000507605 T	20-06-2000
WO 9601245 A	18-01-1996	FR 2721921 A	05-01-1996
		AT 175657 T	15-01-1999
		AU 2928995 A	25-01-1996
		DE 69507302 D	25-02-1999
		DE 69507302 T	17-06-1999
		DK 768997 T	06-09-1999
		EP 0768997 A	23-04-1997
		ES 2131322 T	16-07-1999
		US 5674823 A	07-10-1997
		US 5817885 A	06-10-1998

1205

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS



PCT



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99101	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 02325	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/08/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 17/08/1999
Déposant RHODIA CHIMIE		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

FR 00/02325

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C11D1/722 C11D1/72 C11D11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 757 508 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juin 1998 (1998-06-26) revendications 1-13; exemples 3,4 ---	1, 10, 11
X	WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE ; RICCA JEAN MARC (FR); DERIAN PAUL NOEL (FR);) 18 janvier 1996 (1996-01-18) cité dans la demande revendications; exemples 8,9 page 3, ligne 13 - ligne 25 -----	1, 10, 11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 00/02325

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2757508	A	26-06-1998	AU 714075 B	16-12-1999
			AU 5668098 A	17-07-1998
			BR 9714169 A	29-02-2000
			CN 1245481 A	23-02-2000
			EP 0950043 A	20-10-1999
			WO 9828249 A	02-07-1998
			JP 2000507605 T	20-06-2000
<hr/>				
WO 9601245	A	18-01-1996	FR 2721921 A	05-01-1996
			AT 175657 T	15-01-1999
			AU 2928995 A	25-01-1996
			DE 69507302 D	25-02-1999
			DE 69507302 T	17-06-1999
			DK 768997 T	06-09-1999
			EP 0768997 A	23-04-1997
			ES 2131322 T	16-07-1999
			US 5674823 A	07-10-1997
			US 5817885 A	06-10-1998
<hr/>				

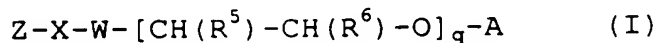
**POLYALKOXYLATED TERPENIC COMPOUNDS, THEIR PROCESS OF
PREPARATION AND THEIR USE AS DEFOAMING AGENTS**

The subject-matter of the present invention is novel polyalkoxylated terpenic compounds, their
5 process of preparation and their use as defoaming agents for foaming aqueous media, the term "terpenic" signifying "of terpenic origin".

It is known, from International Application WO 96/01245, that polyalkoxylated bicycloheptane or
10 bicycloheptene terpenic derivatives in which the polyalkoxy group comprises a polyoxyethylene block and/or a polyoxypropylene block are surface-active agents which do not foam very well.

It has now been found that polyalkoxylated
15 bicycloheptane or bicycloheptene terpenic derivatives in which the polyalkoxy group comprises at least one polyoxyethylene block and at least two higher polyoxyalkylene blocks (in particular polyoxypropylene blocks), one of the said higher polyoxyalkylene blocks
20 being at the chain end of the said polyalkoxylated terpenic derivatives, not only do not foam very well but, in addition, exhibit outstanding properties of defoaming foaming aqueous media.

A first subject-matter of the invention
25 consists of novel polyalkoxylated terpenic compounds of formula (I)



in which formula:

- the Z symbol represents a bicyclo[a.b.c]heptenyl or bicyclo[a.b.c]heptyl radical, optionally substituted by at least one C₁-C₆ alkyl radical, preferably a methyl radical,

5 a, b and c being such that:

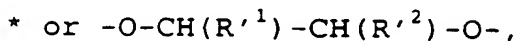
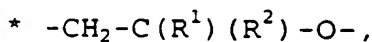
$$* a + b + c = 5,$$

$$* a = 2, 3 \text{ or } 4,$$

$$* b = 1 \text{ or } 2,$$

$$* c = 0 \text{ or } 1,$$

10 - the X symbol represents a group



the R¹ and R² symbols being identical or different and representing a linear or branched C₁-C₆ (cyclo)alkyl or

15 (cyclo)alkenyl group, in particular a methyl group, or preferably a hydrogen atom,

the R'¹ and R'² symbols being identical or different and representing a linear or branched C₁-C₂₂ (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, in particular a methyl group, or

20 preferably a hydrogen atom,

- the R⁵ and R⁶ symbols are different, one representing a hydrogen atom and the other a linear or branched C₁-C₂₂ (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, preferably a methyl group,

25 - q is a mean value which can range from 1 to 30, preferably from 5 to 20,

- W represents a polyblock group composed of different

-[B]_n- and -[C]_p- blocks,

· B representing a -CH(R³)-CH(R⁴)-O- group,
in which R³ and R⁴ are identical or different and
represent a hydrogen atom or a linear or branched C₁-C₂₂
5 (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, preferably a
methyl group, R³ and R⁴ being different when one of them
represents hydrogen,

· C representing an oxyethylene group
-CH₂-CH₂-O- (EO),

10 · n being a mean value which can range
from 1 to 10, preferably from 2 to 4,

· p being a mean value which can range
from 1 to 100, preferably from 3 to 20,
the said polyblock group W being bonded to the X unit
15 by one of its -[B]_n- blocks,

- A represents a hydrogen atom, a C₁-C₆ alkyl radical,
an aryl or alkylaryl radical, a halogen atom, a
-CH₂-CH(OH)R⁷ group, where the R⁷ symbol represents a
linear or branched or cyclic C₁-C₂₂ alkyl radical or an
20 aryl radical, or a group chosen from -SO₃M, -OPO₃(M)₂,
-(CH₂)_a-COOM or -(CH₂)_b-SO₃M, with a and b ranging from 1
to 6 and M representing H, Na, K, Li or N(RR'R''R''')⁺,
where the R, R', R'' and R''' symbols are identical or
different and represent a hydrogen atom or an
25 optionally hydroxylated linear or branched or cyclic
C₁-C₂₂ alkyl radical.

A representation of the unsubstituted

bicyclo[a.b.c]heptene and unsubstituted bicyclo[a.b.c]-heptane Z backbones is given in Figures 1 and 2.

The Z symbol preferably represents a Z^1 or Z^2 radical,

5 * Z^1 being

- a bicyclo[3.1.1]heptenyl radical, preferably substituted on its carbon atom at the 6-position by at least one C_1-C_6 alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,

10 the said bicyclo[3.1.1]heptenyl radical being bonded to the X unit of formula $-CH_2-C(R^1)(R^2)-O-$ via its carbon atom at the 2-position;

- or a bicyclo[2.2.1]heptenyl radical, preferably substituted on its carbon atom at the 7-position by at

15 least one C_1-C_6 alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,

the said bicyclo[2.2.1]heptenyl radical being bonded to the X unit of formula $-CH_2-C(R^1)(R^2)-O-$ via its carbon atom at the 2-position or at the 3-position;

20 * Z^2 being a bicyclo[2.2.1]heptyl radical, preferably substituted on its carbon atom at the 7-position by at least one C_1-C_6 alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,

the said bicyclo[2.2.1]heptyl radical being bonded to

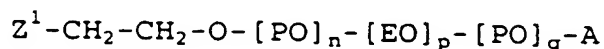
25 the X unit of formula $-O-CH(R'^1)-CH(R'^2)-O-$ via its carbon atom at the 2-position or at the 3-position.

The said $[B]_n$ and $[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q$ blocks are

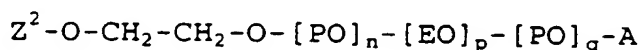
preferably $[PO]_n$ and $[PO]_q$ polyoxypropylene blocks.

In a very particularly preferred way, the W symbol represents a $-[B]_n-[C]_p-$ diblock group, the $[B]_n$ block being a $[PO]_n$ polyoxypropylene block and the $[C]_p$ block being an $[EO]_p$ polyoxyethylene block.

The subject-matter of the present invention is more particularly the novel polyalkoxylated terpenic compounds of formula

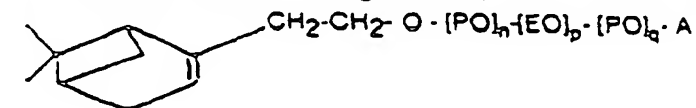


10 or

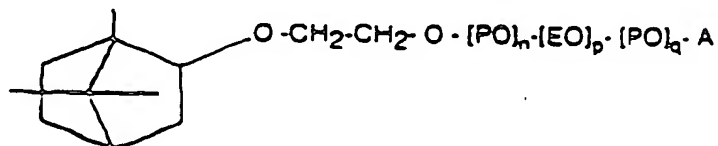


Z^1 and Z^2 having the definition given above.

Mention may in particular be made, as examples of these novel compounds, of those of formula



or



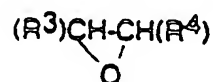
15

The mean values of n , p and q are preferably chosen so that a 1% by weight solution in distilled water of the said compound exhibits a cloud point of less than $40^\circ C$.

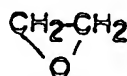
20 The compounds forming the subject-matter of the invention can be prepared by successive polyalkoxylation reactions of the reactant of formula $Z-XH$ with at least two different types of alkoxylation

agent, one of which is ethylene oxide and the other or others of which is/are a higher alkylene oxide, with final alkoxylation using a higher alkylene oxide and then optional functionalization of the terminal
 5 hydrogen atom.

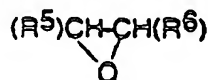
More specifically, the said Z-XH reactant is subjected to successive polyalkoxylation reactions with alkylene oxide (AO1) of formula



10 ethylene oxide (EO) of formula

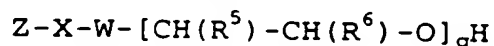


and alkylene oxide (AO2) of formula



R^3 , R^4 , R^5 and R^6 having the definition given above,
 15 with successive introduction of the alkylene oxides (AO1) and (EO) and final introduction of alkylene oxide (AO2),

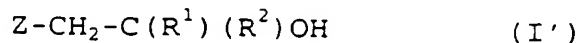
in order to obtain a product of formula



20 in which W and q have the definition given above, and then optionally functionalization in order to convert the terminal hydrogen atom into one of the A substituents, other than hydrogen, as defined above.

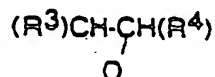
Thus, the novel polyalkoxylated terpenic
 25 compounds of formula (I) forming the subject-matter of the invention, in which formula X represents

-CH₂-C(R¹)(R²)-O-, can be obtained by polyalkoxylation reaction of a reactant of formula (I')

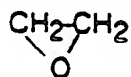


in which the Z, R¹ and R² symbols have the definition
5 given above,

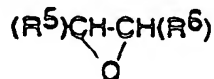
with alkylene oxide (AO1) of formula



ethylene oxide (EO) of formula

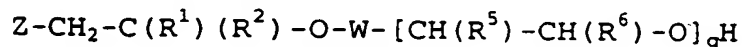


10 and alkylene oxide (AO2) of formula



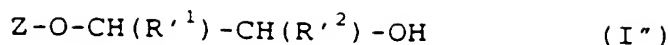
R³, R⁴, R⁵ and R⁶ having the definition given above,
with successive introduction of the alkylene oxides
(AO1) and (EO) and final introduction of alkylene oxide
15 (AO2),

in order to obtain a product of formula



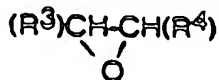
in which W and q have the definition given above,
and then optionally functionalization in order to
20 convert the terminal hydrogen atom into one of the A
substituents, other than hydrogen, as defined above.

The novel polyalkoxylated terpenic compounds
of formula (I) forming the subject-matter of the
invention, in which formula X represents
25 -O-CH(R'¹)-CH(R'²)-O-, can be obtained by
polyalkoxylation reaction of a reactant of formula (I')



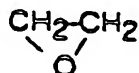
in which the Z, R'¹ and R'² symbols have the definition given above,

with alkylene oxide (AO1) of formula

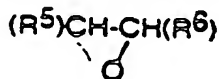


5

ethylene oxide (EO) of formula

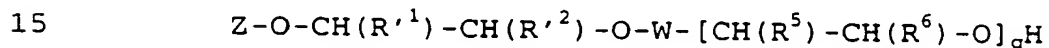


and alkylene oxide (AO2) of formula



10 R³, R⁴, R⁵ and R⁶ having the definition given above,
with successive introduction of the alkylene oxides
(AO1) and (EO) and final introduction of alkylene oxide
(AO2),

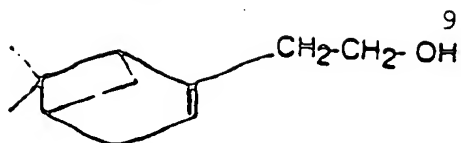
in order to obtain a product of formula



in which W and q have the definition given above,
and then optionally functionalization in order to
convert the terminal hydrogen atom into one of the A
substituents, other than hydrogen, as defined above.

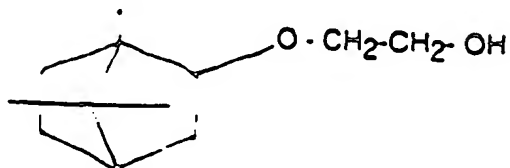
20 The methods for preparation of the reactants
of formulae (I') and (I'') are disclosed in
International Application WO 96/01245.

In a very particularly preferred way, the
reactants of formulae (I') and (I'') have the formulae
25 (II') and (II'')



(II)

known as "Nopol", obtained by reaction of β -pinene with formaldehyde;



(II')

5 known as "Arbanol", obtained by isomerization of α -pinene to camphene and then ethoxyhydroxylation.

The alkylene oxides (AO1) and (AO2) are preferably propylene oxide.

The polyalkoxylation reactions are carried
 10 out according to well-known methods at a temperature greater than 100°C, preferably between 120 and 250°C, very particularly between 150 and 200°C, in the presence of a catalyst (strong bases, aliphatic amines, Lewis acids). The operation is advantageously carried
 15 out in the presence of an inert gas (nitrogen) or of a rare gas (argon or carbon monoxide), preferably at a pressure of the order of 1 to 4 bar. This type of reaction is given in greater detail in International Application WO 96/01245.

20 The alkylene oxide (AO1) and the ethylene oxide (EO) are introduced successively, before the final introduction of the alkylene oxide (AO2). The amounts of alkylene or ethylene oxide employed correspond to the numbers of molar equivalents n , p and

q desired. The conditions for carrying out such a procedure are well known to a person skilled in the art.

The optional functionalization operation for
5 converting the terminal hydrogen atom into one of the other A substituents can be, for example, an etherification or esterification operation on the terminal hydrogen atom; this stage is well known per se; it is preferably carried out after
10 neutralization.

Thus, the following preparations can be carried out:

- of ether sulphates ($A = -SO_3M$), according to the procedure disclosed in GB 1,111,208 or US-A-3,392,185
 - of ether phosphates ($A = -OPO_3(M)_2$), according to the
15 procedure disclosed in US-A-3,331,896
 - of ether carboxylates ($A = -(CH_2)_a-COOM$), according to the procedure disclosed in US-A-2,623,900 or US-A-2,983,738
 - of ether sulphonates ($A = -(CH_2)_b-SO_3M$), according to
20 the procedure disclosed in US-A-2,115,192, US-A-4,978,780 or K. Suga, Austr. J. Chem., 21, 2333 (1968)
 - or of alkyl ethers ($A = \text{alkyl}$), according to the procedure disclosed in US-A-2,913,416.
- 25 These methods of functionalization are disclosed in greater detail in WO 96/01245.

Another subject-matter of the present

invention is the use as defoaming agent, in aqueous media capable of forming foams, of at least one polyalkoxylated terpenic compound of formula (I) as defined above.

5 The aqueous media, for which it is necessary to limit the volume of foam which can be formed during their use, are in particular aqueous media for degreasing metal sheets in alkaline medium, aqueous media for degreasing drilling platforms, aqueous media
10 employed for cleaning oil drilling wells drilled by means of oil-based fluids, and aqueous detergent media used in household detergency (washing machines, dishwashers, washing of hard surfaces) or in industrial and institutional detergency.

15 During the use of aqueous media for degreasing metal sheets in alkaline medium, the formation of foam can result from the presence in the degreasing composition of foaming detergent surface-active agents, as well as the presence of soaps
20 resulting from fatty acids or from esters present in the contaminating medium to be removed.

 These same difficulties can appear during the degreasing of oil platforms. It should be noted that, in the field of oil exploitation, the foaming can also
25 be caused by the presence of foaming compounds in the crude oil. The phenomenon of foaming is very often dangerous in this specific application. Thus, in

addition to the obvious problems of safety present on platforms which have become slippery, the creation of foam in the well itself, during the operation of cleaning the latter before the latter is brought into
5 production, has the consequence of decreasing the relative density in the well (by inclusion of air) and can, for example, result in the uncontrolled eruption of the oil if it is a gusher.

During the use of aqueous detergent media in
10 household detergency or in industrial and institutional detergency, the appearance of foam can be due to the presence, in the detergent composition, of foaming detergent surface-active agents, as well as to the presence of certain residues, such as food proteins of
15 the albumin type, milk, and the like.

The said defoaming agent according to the invention can be employed in the aqueous medium, for which it is necessary to limit the volume of foam formed, either via degreasing or detergent
20 compositions, by introduction of the said agent into the said compositions at the time of the manufacture of the latter or by introduction of the said agent into the said compositions at the time of use of the latter, or alternatively by direct addition of the said agent
25 to the aqueous medium for which it is necessary to limit the volume of foam formed.

The latter is employed according to amounts

which are a function of the amount of foaming agent(s) present in the aqueous medium and of the foaming power of the latter.

In aqueous media for degreasing metal sheets
5 in alkaline medium, the said defoaming polyalkoxylated terpenic agents can be generally present in a proportion of the order of 0.01 to 5 g/l, preferably of the order of 0.1 to 1 g/l, of the said medium.

In the field of oil exploitation, more
10 particularly the degreasing of platforms, the aqueous media comprise of the order of 0.005 to 0.05 g/l, preferably of the order of 0.015 to 0.025 g/l, of the said medium (after dilution) of defoaming polyalkoxylated terpenic agents.

15 For what relates more particularly to the cleaning of the well, the amount of defoaming agent is employed with a concentration of between 0.5 and 10% by weight in the aqueous solution, preferably 1 to 5%.

In the field of washing-machine household
20 detergency, amounts of defoaming polyalkoxylated terpenic agents of the order of 2 to 10%, preferably of the order of 3 to 5%, by weight with respect to the dry content of the detergent medium, for a conventional detergent formulation containing of the order of 5 to
25 15% of anionic and/or nonionic surface-active agents, are recommended. In dishwasher household detergency, these amounts can be of the order of 0.5 to 10%,

preferably of the order of 1 to 3%.

In the aqueous media used in industrial and institutional detergency, the said defoaming polyalkoxylated terpenic agents can be generally
5 present in a proportion of the order of 0.005 to 0.05 g/l, preferably of the order of 0.015 to 0.025 g/l, of the said medium (after dilution).

The degreasing or detergent aqueous media comprising the said defoaming agent of the invention
10 are preferably used at a temperature at least of the order of their cloud temperature.

Another subject-matter of the present invention is the degreasing or detergent compositions comprising at least one polyalkoxylated terpenic
15 compound of formula (I) as defined above.

The formulations for degreasing metal sheets in alkaline medium additionally comprise:

- of the order of 0 to 2%, generally of 0.01 to 1%, by weight (in the aqueous solution) of at least one
20 anionic or nonionic detergent surface-active agent, such as (C₈-C₁₆)alkylbenzenesulphonates, (C₈-C₂₀)alkyl sulphates, ethoxylated alkylphenols, ethoxylated fatty alcohols, or block polymers of ethylene oxide and of propylene oxide,
- 25 - of the order of 5 to 20% by weight (in the aqueous solution) of at least one hydrotropic electrolyte, such as benzenesulphonates, mono- or di(C₁-C₄)alkylbenzene-

- 5 sulphonates, or toluene-, xylene- or cumenesulphonates,
- other hydrotropic agents, such as alcohols and glycols,
- of the order of 5 to 25% by weight (in the aqueous solution) of at least one sequestering agent, such as nitriloacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid, nitrilotrimethylenephosphonic acid or their salts,
- buffer agents, such as alkanolamines, ethylenediamine, and the like.

The aqueous compositions employed for the degreasing of oil platforms can comprise, in addition to the abovementioned polyalkoxylated terpenic compound:

- 15 - of the order of 0 to 2%, generally of 0.01 to 1%, by weight (in the aqueous solution) of at least one anionic or nonionic detergent surface-active agent, such as (C₈-C₁₆)alkylbenzenesulphonates, (C₈-C₂₀)alkyl sulphates, ethoxylated alkylphenols, ethoxylated fatty
- 20 alcohols, or block polymers of ethylene oxide and of propylene oxide,
- of the order of 5 to 20% by weight (in the aqueous solution) of at least one hydrotropic electrolyte, such as benzenesulphonates, mono- or di(C₁-C₄)alkylbenzenesulphonates, or toluene-, xylene- or cumenesulphonates,
- 25 - other hydrotropic agents, such as alcohols and glycols,

- at least one agent for controlling the pH, such as, for example, alkali metal carbonates, sesquicarbonates or bicarbonates,
 - additives, such as enzymes, in an amount which can
- 5 range up to 5% of the total weight of the aqueous fluid, or agents for inhibiting the corrosion of metals:

The aqueous media employed for the cleaning of oil wells comprise, in addition to the

10 polyalkoxylated terpenic compound:

- 3 to 40% by weight of the aqueous medium of surface-active agents, such as:

anionic surface-active agents, such as

- alkyl ester sulphonates of formula
- 15 $R-CH(SO_3M)-COOR'$, where R represents a C_8-20 , preferably $C_{10}-C_{16}$, alkyl radical, R' a C_1-C_6 , preferably C_1-C_3 , alkyl radical and M an alkali metal cation (sodium, potassium or lithium), a substituted or unsubstituted ammonium (methyl-, dimethyl-, trimethyl- or
- 20 tetramethylammonium, dimethylpiperidinium, and the like) cation or a cation derived from an alkanolamine (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and the like). Mention may very particularly be made of the methyl ester sulphonates for which the R radical is a
- 25 $C_{14}-C_{16}$ radical;
- alkyl sulphates of formula $ROSO_3M$, where R represents a C_5-C_{24} , preferably $C_{10}-C_{18}$, alkyl or

hydroxyalkyl radical, M representing a hydrogen atom or a cation with the same definition as above, and their ethoxylated (EO) and/or propoxylated (PO) derivatives exhibiting an average of 0.5 to 30, preferably of 0.5 to 10, EO and/or PO units;

• alkylamide sulphates of formula $RCONHR'OSO_3M$, where R represents a C_2-C_{22} , preferably C_6-C_{20} , alkyl radical, R' represents a C_2-C_3 alkyl radical, M representing a hydrogen atom or a cation with the same definition as above, and their ethoxylated (EO) and/or propoxylated (PO) derivatives exhibiting an average of 0.5 to 60 EO and/or PO units;

• salts of saturated or unsaturated C_8-C_{24} , preferably $C_{14}-C_{20}$, fatty acids, C_9-C_{20} alkylbenzenesulphonates, primary or secondary C_8-C_{22} alkylsulphonates, alkylglycerol sulphonates, the sulphonated polycarboxylic acids disclosed in GB-A-1,082,179, paraffin sulphonates, N-acyl-N-alkyltaurates, alkyl phosphates, isethionates, alkylsuccinamates, alkylsulphosuccinates, the monoesters or diesters of sulphosuccinates, N-acylsarcosinates, alkylglycoside sulphates or polyethoxycarboxylates

• the cation being an alkali metal (sodium, potassium, lithium), a substituted or unsubstituted ammonium residue (methyl-, dimethyl-, trimethyl- or tetramethylammonium, dimethylpiperidinium, and the

like) or a residue derived from an alkanolamine (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and the like);

nonionic surface-active agents, such as

- 5 • polyoxyalkylenated (polyoxyethylenated, polyoxypropylenated or polyoxybutylenated) alkylphenols, the alkyl substituent of which is C_6-C_{12} , comprising from 5 to 25 oxyalkylene units; mention may be made, by way of example, of Triton X-45, Triton X-114, Triton X-100 or
- 10 Triton X-102, sold by Röhm & Haas Co.;
- glucosamides, glucamides or glycerolamides;
- polyoxyalkylenated C_8-C_{22} aliphatic alcohols comprising from 1 to 25 oxyalkylene (oxyethylene or oxypropylene) units; mention may be made, by way of
- 15 example, of Tergitol 15-S-9 or Tergitol 24-L-6 NMW, sold by Union Carbide Corp., Neodol 45-9, Neodol 23-65, Neodol 45-7 or Neodol 45-4, sold by Shell Chemical Co., or Kyro EOB, sold by The Procter & Gamble Co.;
- the products resulting from the condensation of
- 20 ethylene oxide, the compound resulting from the condensation of propylene oxide with propylene glycol, such as the Pluronics sold by BASF;
- the products resulting from the condensation of
- ethylene oxide, the compound resulting from the
- 25 condensation of propylene oxide with ethylenediamine, such as the Tetronics sold by BASF;
- amine oxides, such as ($C_{10}-C_{18}$ alkyl)dimethylamine

oxides or (C₈-C₂₂ alkoxy)ethyldihydroxyethylamine oxides;

· the alkylpolyglycosides disclosed in

US-A-4,565,647;

· C₈-C₂₀ fatty acid amides;

5 · ethoxylated fatty acids;

· ethoxylated fatty amides;

ethoxylated amines;

amphoteric and zwitterionic surface-active agents, such as

10 · alkyl dimethyl betaines, alkyl amidopropyldimethyl betaines, alkyl trimethyl sulphobetaines, or the condensation products of fatty acids and of protein hydrolysates;

· alkyl amphotoacetates or alkyl amphodiacetates in

15 which the alkyl group comprises from 6 to 20 carbon atoms;

- at least one agent making it possible to adjust the pH, such as, for example, alkali metal carbonates, sesquicarbonates or bicarbonates, alkali
20 metal hydroxides or alkaline earth metal hydroxides;

- additives, such as enzymes, in an amount which can range up to 5% of the total weight of the aqueous fluid, or agents for inhibiting the corrosion of metals,

25 - if necessary, weighting agents, so as to maintain a satisfactory hydrostatic pressure in the well:

Mention may be made, as examples of such compounds, of soluble or at least partially soluble salts, such as alkali metal or alkaline earth metal halides, such as sodium chloride, potassium chloride, caesium chloride, 5 magnesium chloride, sodium bromide or potassium bromide. Use may likewise be made of alkali metal or alkaline earth metal sulphates, carbonates, bicarbonates, silicates or phosphates, alone or as a mixture. Mention may very especially be made, among 10 salts of organic acids, of alkali metal or alkaline earth metal formates or alkali metal or alkaline earth metal acetates. Alkali metal or alkaline earth metal halides, and more particularly chlorides, are preferred. It is possible, although not preferred, to 15 employ insoluble salts, such as alkaline earth metal sulphates, silicates or carbonates, such as barium sulphate or calcium carbonate; or alkaline earth metal or zinc bromides, such as potassium bromide, zinc bromide, and the like.

20 - hydrocolloids, such as polysaccharides of vegetable origin, such as polygalactomannans and their derivatives, such as guar or hydroxypropylguar; cellulose and its derivatives, starches and their derivatives; or polysaccharides of bacterial origin, 25 such as xanthan gum or deacetylated derivatives.

The detergent compositions for dishwashers generally comprise:

- at least one surface-active agent in an amount which can range from 0.5 to 10%, preferably of the order of 1 to 5%, of the weight of the said detergent formulation expressed on a dry basis.

5 Mention may be made, among these, of:

· anionic surface-active agents of the following type: alkali metal soaps (alkali metal salts of C_8 - C_{24} fatty acids), alkaline sulphonates (C_8 - C_{13} alkylbenzenesulphonates or C_{12} - C_{16} alkyl-
10 sulphonates), oxyethylenated and sulphated C_6 - C_{16} fatty alcohols, oxyethylenated and sulphated C_8 - C_{13} alkylphenols, alkaline sulphosuccinates (C_{12} - C_{16} alkylsulphosuccinates) and the like,

· nonionic surface-active agents of the
15 following type: polyoxyethylenated C_6 - C_{12} alkylphenols, polyoxyethylenated and/or polyoxypropylenated C_8 - C_{22} aliphatic alcohols, ethylene oxide-propylene oxide block copolymers, optionally polyoxyethylenated carboxamides, and the like.

20 The usual additives which take part in the composition of detergent formulations for washing in a dishwasher can also be present.

Mention may in particular be made, among these, of:

- builders (agents which improve the surface properties
25 of surfactants) of the type:

· organic phosphonates, such as those of the Dequest range from Monsanto, in a proportion of 0

to 2% of the total detergent formulation weight,
expressed on a dry basis,

• nitriloacetic acid, N,N-dicarboxymethyl-
2-aminopentanedioic acid, ethylenediaminetetraacetic
5 acid or diethylenetriaminepentaacetic acid, in a
proportion of 0 to 10% of the total detergent
formulation weight, expressed on a dry basis,

• citric acid, gluconic acid or tartaric
acid or their salts, in a proportion of 0 to 10% of the
10 total detergent formulation weight, expressed on a dry
basis,

- bleaching agents of the following type: perborates,
percarbonates, optionally in combination with
N,N,N',N'-tetraacetylenediamine (TAED), or
15 chlorinated products of the chloroisocyanurate type, in
a proportion of 0 to 30% of the total weight of the
said detergent formulation, expressed on a dry basis,

- cleaning auxiliaries of the following type:
copolymers of acrylic acid and of maleic anhydride or
20 acrylic acid homopolymers, in a proportion of 0 to 10%,
- alkali metal silicates with a molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ of
the order of 1 to 3.5, as corrosion-inhibiting agents
for metals, in an amount which can range up to
approximately 50% of the total weight of the said

25 detergent formulation, expressed on a dry basis,

- alkaline agents, such as alkali metal carbonates,
bicarbonates or sesquicarbonates, or cogranules of

alkali metal carbonate and of alkali metal silicate with a molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ of the order of 1.5 to 3.5, with a carbonate/silicate ratio by weight of the order of 5/95 to 45/55, comprising water according to a
5 water/silicate, expressed on a dry basis, ratio by weight of at least 33/100, in a proportion of 0 to 50% of the total weight of the said formulation, expressed on a dry basis,

- fillers of the type of sodium sulphate for powder
10 detergents in a proportion of 0 to 50% of the total weight of the said composition, expressed on a dry basis,
- various other additives, such as enzymes, in an amount which can range up to 5% of the total weight of
15 the said formulation, expressed on a dry basis, fragrances, colorants, agents for inhibiting the corrosion of metals, agents for suspending dirt, and the like.

The detergent compositions for washing
20 machines generally comprise:

- surface-active agents, in amounts corresponding to approximately 3-40% by weight with respect to the detergent composition, chosen from the anionic, cationic, nonionic, zwitterionic or amphoteric surface-
25 active agents, alone or in combination, mentioned in the description of the fluids for cleaning wells.
- Reference may therefore be made thereto.

- adjuvants for improving the properties of surface-active agents (builders) in amounts corresponding to approximately 5-50%, preferably to approximately 5-30%, by weight for the liquid detergent formulations or to approximately 10-80%, preferably 15-50%, by weight for the powder detergent formulations, builders such as:
- inorganic adjuvants (builders), such as
- alkali metal, ammonium or alkanolamine polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates or hexametaphosphates)
 - tetraborates or borate precursors
 - silicates, in particular those exhibiting an $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio of the order of 1.6/1 to 3.2/1, and the lamellar silicates disclosed in US-A-4,664,839
 - alkali metal or alkaline earth metal carbonates (bicarbonates or sesquicarbonates)
 - cogranules of hydrated alkali metal silicates and of alkali metal carbonates (sodium carbonate or potassium carbonate) which are rich in silicon atoms in the Q2 or Q3 form, which are disclosed in EP-A-488,868
 - crystalline or amorphous alkali metal (sodium or potassium) or ammonium aluminosilicates, such as zeolites A, P, X, and the like; zeolite A with a particle size of the order of 0.1-10 micrometres is preferred
- organic adjuvants (builders), such as
- water-soluble polyphosphonates (ethane-1-hydroxy-

1,1-diphosphonates, salts of methylenediphosphonates, and the like)

- water-soluble salts of carboxyl polymers or copolymers or their water-soluble salts, such as
 - 5 • polycarboxylate ethers (oxydisuccinic acid and its salts, tartrate monosuccinic acid and its salts, or tartrate disuccinic acid and its salts)
 - hydroxypolycarboxylate ethers
 - citric acid and its salts, mellitic acid
 - 10 or succinic acid and their salts
 - salts of polyacetic acids
(ethylenediaminetetraacetates, nitrilotriacetates or N-(2-hydroxyethyl)nitrilodiacetates)
 - (C₅-C₂₀ alkyl)succinic acids and their
 - 15 salts (2-dodecenylsuccinates or laurylsuccinates)
 - polyacetal carboxylic esters
 - polyaspartic acid, polyglutamic acid and their salts
 - polyimides derived from the polycondensation of
 - 20 aspartic acid and/or of glutamic acid
 - polycarboxymethylated derivatives of glutamic acid or of other amino acids
 - bleaching agents, in amounts of approximately 0.1-20%, preferably approximately 1-10%, by weight,
 - 25 optionally in combination with bleaching activators in amounts of approximately 0.1-60%, preferably of approximately 0.5-40%, by weight, agents and activators

such as

bleaching agents, such as

- perborates, such as sodium perborate monohydrate or tetrahydrate
- 5 • peroxygenated compounds, such as sodium carbonate peroxohydrate, pyrophosphate peroxohydrate, urea hydrogen peroxide, sodium peroxide or sodium persulphate
- preferably in combination with a bleaching activator
- 10 generating in situ, in the detergent medium, a peroxycarboxylic acid; mention may be made, among these activators, of tetraacetylenediamine, tetraacetylmethylenediamine, tetraacetylglycoluril, sodium p-acetoxymethanesulphonate, pentaacetylglucose,
- 15 octaacetyllactose, and the like
- percarboxylic acids and their salts (known as "percarbonates"), such as magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate, magnesium meta-chloroperbenzoate, 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyric acid, 6-nonylamino-6-
- 20 oxoperoxypropanoic acid, diperoxydodecanedioic acid, the nonylamide of peroxysuccinic acid, or decyldiperoxy-succinic acid.

These agents can be used in combination with at least one of the antisoiling or antiredeposition agents

25 mentioned hereinbelow.

Non-oxygenated bleaching agents, which act by photoactivation in the presence of oxygen, can also be

mentioned, agents such as sulphonated zinc and/or aluminium phthalocyanines

- antisoiling agents, in amounts of approximately 0.01-10%, preferably approximately 0.1-5% and very particularly of the order of 0.2-3% by weight, agents such as

- cellulose derivatives, such as cellulose hydroxy ethers, methylcellulose, ethylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose or hydroxybutyl methylcellulose
- 10 • poly(vinyl ester)s grafted onto polyalkylene backbones, such as poly(vinyl acetate)s grafted onto polyoxyethylene backbones (EP-A-219,048)
- poly(vinyl alcohol)s
- polyester copolymers based on ethylene
- 15 terephthalate and/or propylene terephthalate and polyoxyethylene terephthalate units, with an ethylene terephthalate and/or propylene terephthalate (number of units)/polyoxyethylene terephthalate (number of units) molar ratio of the order of 1/10 to 10/1, preferably of the order of 1/1 to 9/1, the polyoxyethylene
- 20 terephthalates exhibiting polyoxyethylene units having a molecular weight of the order of 300 to 5000, preferably of the order of 600 to 5000 (US-A-3,959,230, US-A-3,893,929, US-A-4,116,896, US-A-4,702,857 and
- 25 US-A-4,770,666)
- sulphonated polyester oligomers, obtained by sulphonation of an oligomer derived from ethoxylated

allyl alcohol, from dimethyl terephthalate and from 1,2-propanediol, exhibiting from 1 to 4 sulphonate groups (US-A-4,968,451)

- polyester copolymers based on propylene
- 5 terephthalate and polyoxyethylene terephthalate units which are terminated by ethyl or methyl units (US-A-4,711,730) or polyester oligomers which are terminated by alkylpolyethoxy groups (US-A-4,702,857) or anionic sulphopolyethoxy (US-A-4,721,580) or sulphoaroyl (US-A-10 4,877,896) groups

- sulphonated polyester copolymers derived from terephthalic, isophthalic and sulphoisophthalic acid, anhydride or diester and from a diol (FR-A-2,720,399)
- 15 - antiredeposition agents, in amounts of approximately 0.01-10% by weight for a powder detergent composition and of approximately 0.01-5% by weight for a liquid detergent composition, agents such as

- ethoxylated monoamines or polyamines, or polymers of ethoxylated amines (US-A-4,597,898, EP-A-11,984)
- 20 · carboxymethylcellulose
- sulphonated polyester oligomers obtained by condensation of isophthalic acid, of dimethyl sulphosuccinate and of diethylene glycol (FR-A-2,236,926)
- 25 · polyvinylpyrrolidones
- - iron- and magnesium-chelating agents, in amounts of the order of 0.1-10%, preferably of the order of

- 0.1-3%, by weight, agents such as
- aminocarboxylates, such as ethylenediaminetetraacetates, hydroxyethylethylenediaminetriacetates or nitrilotriacetates
 - 5 · aminophosphonates, such as nitrilotris(methylene-phosphonates)
 - polyfunctional aromatic compounds, such as dihydroxy-disulphobenzenes
 - polymeric dispersing agents, in an amount of the
 - 10 order of 0.1-7% by weight, in order to control the calcium and magnesium hardness, agents such as
 - water-soluble salts of polycarboxylic acids with a molecular mass of the order of 2000 to 100,000, obtained by polymerization or copolymerization of
 - 15 ethylenically unsaturated carboxylic acids, such as acrylic acid, maleic acid or anhydride, fumaric acid, itaconic acid, aconitic acid, mesaconic acid, citraconic acid or methylenemalononic acid, and very particularly polyacrylates with a molecular mass of the
 - 20 order of 2000 to 10,000 (US-A-3,308,067) or copolymers of acrylic acid and of maleic anhydride with a molecular mass of the order of 5000 to 75,000 (EP-A-66,915)
 - poly(ethylene glycol)s with a molecular mass of
 - 25 the order of 1000 to 50,000
 - fluorescence agents, in an amount of approximately 0.05-1.2% by weight, agents such as derivatives of

- stilbene, pyrazoline, coumarin, fumaric acid, cinnamic acid, azoles, methinecyanines, thiophenes, and the like ("The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, published by John Wiley & Sons, New York, 1982)
- other foam-suppressant agents, in amounts which can range up to 5% by weight, agents such as
 - C₁₀-C₂₄ fatty monocarboxylic acids or their alkali metal, ammonium or alkanolamine salts, or fatty acid triglycerides
 - saturated or unsaturated, aliphatic, alicyclic, aromatic or heterocyclic hydrocarbons, such as paraffins or waxes
 - N-alkylaminotriazines
 - 15 • monostearyl phosphates or monostearyl alcohol phosphates
 - polyorganosiloxane oils or resins, optionally combined with silica particles
 - softeners, in amounts of approximately 0.5-10% by weight, softeners such as clays
 - 20 - enzymes, in an amount which can range up to 5 mg by weight, preferably of the order of 0.05-3 mg, of active enzyme/g of detergent composition, enzymes such as
 - proteases, amylases, lipases, cellulases or
 - 25 peroxydases (US-A-3,553,139, US-A-4,101,457, US-A-4,507,219 and US-A-4,261,868)
 - other additives, such as

- alcohols (methanol, ethanol, propanol, isopropanol, propanediol, ethylene glycol or glycerol)
- buffer agents
- fragrances
- 5 · pigments.

The detergent compositions for industrial and institutional detergency generally comprise nonionic surface-active agents (in a proportion of 0.05 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of the formulation),
10 such as

- polyoxyalkylenated (polyoxyethylenated, polyoxypropylenated or polyoxybutylenated) alkylphenols, the alkyl substituent of which is C_6-C_{12} , comprising from 5 to 25 oxyalkylene units; mention may be made, by way of
15 example, of Triton X-45, Triton X-114, Triton X-100 or Triton X-102, sold by Röhm & Haas Co.;
- glucosamides, glucamides or glycerolamides;
- polyoxyalkylenated C_8-C_{22} aliphatic alcohols comprising from 1 to 25 oxyalkylene (oxyethylene or
20 oxypropylene) units; mention may be made, by way of example, of Tergitol 15-S-9 or Tergitol 24-L-6 NMW, sold by Union Carbide Corp., Neodol 45-9, Neodol 23-65, Neodol 45-7 or Neodol 45-4, sold by Shell Chemical Co., or Rhodasurf IDO60, Rhodasurf LA90 or Rhodasurf ITO70,
25 sold by Rhône-Poulenc;
- amine oxides, such as ($C_{10}-C_{18}$ alkyl)dimethylamine oxides or (C_8-C_{22} alkoxy)ethyldihydroxyethylamine oxides;

the alkylpolyglycosides disclosed in
US-A-4,565,647;

- C₈-C₂₀ fatty acid amides;
- ethoxylated fatty acids;
- 5 · ethoxylated amines;

amphoteric and zwitterionic surface-active agents (in a proportion of 0.05 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of the formulation), such as

- alkyl dimethyl betaines, alkyl amidopropyldimethyl
- 10 betaines, alkyl dimethyl sulphobetaines or alkyl amidopropyldimethyl sulphobetaines, such as Mirataine CBS sold by Rhône-Poulenc, or the condensation products of fatty acids and of protein hydrolysates
- alkyl amphotoacetates or alkyl amphodiacetates for
- 15 which the alkyl group comprises from 6 to 20 carbon atoms.

cationic surface-active agents (in a proportion of 0.05 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of the formulation), such as alkylammonium salts of formula

20 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ where

- X⁻ represents a halogen, CH₃SO₄⁻ or C₂H₅SO₄⁻ ion
- R¹ and R² are alike or different and represent a C₁-C₂₀ alkyl radical or an aryl or benzyl radical
- R³ and R⁴ are alike or different and represent a
- 25 C₁-C₂₀ alkyl radical, an aryl or benzyl radical or an ethylene oxide and/or propylene oxide condensate (CH₂CH₂O)_x-(CH₂CHCH₃O)_y-H, where x and y range from 0 to

30 and are never simultaneously zero,

such as Rhodaquat TFR, sold by Rhône-Poulenc.

anionic surface-active agents (in a proportion of 0.05 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of the formulation),

5 such as

• alkyl ester sulphonates of formula

$R-CH(SO_3M)-COOR'$, where R represents a C_8-20 , preferably $C_{10}-C_{16}$, alkyl radical, R' a C_1-C_6 , preferably C_1-C_3 , alkyl radical and M an alkali metal cation (sodium, 10 potassium or lithium), a substituted or unsubstituted ammonium (methyl-, dimethyl-, trimethyl- or tetramethylammonium, dimethylpiperidinium, and the like) cation or a cation derived from an alkanolamine (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and 15 the like). Mention may very particularly be made of the methyl ester sulphonates for which the R radical is a $C_{14}-C_{16}$ radical;

• alkyl sulphates of formula $ROSO_3M$, where R represents a C_5-C_{24} , preferably $C_{10}-C_{18}$, alkyl or 20 hydroxyalkyl radical, M representing a hydrogen atom or a cation with the same definition as above, and their ethoxylated (EO) and/or propoxylated (PO) derivatives exhibiting an average of 0.5 to 30, preferably of 0.5 to 10, EO and/or PO units;

25 • alkylamide sulphates of formula $RCONHR'OSO_3M$, where R represents a C_2-C_{22} , preferably C_6-C_{20} , alkyl radical, R' represents a C_2-C_3 alkyl radical, M representing a

hydrogen atom or a cation with the same definition as above, and their ethoxylated (EO) and/or propoxylated (PO) derivatives exhibiting an average of 0.5 to 60 EO and/or PO units;

- 5 • salts of saturated or unsaturated C_8-C_{24} , preferably $C_{14}-C_{20}$, fatty acids, C_9-C_{20} alkylbenzenesulphonates, primary or secondary C_8-C_{22} alkylsulphonates, alkylglycerol sulphonates, the sulphonated polycarboxylic acids disclosed in
- 10 GB-A-1,082,179, paraffin sulphonates, N-acyl-N-alkyltaurates, alkyl phosphates, isethionates, alkylsuccinamates, alkylsulphosuccinates, the monoesters or diesters of sulphosuccinates, N-acylsarcosinates, alkylglycoside sulphates or
- 15 polyethoxycarboxylates the cation being an alkali metal (sodium, potassium, lithium), a substituted or unsubstituted ammonium residue (methyl-, dimethyl-, trimethyl- or tetramethylammonium, dimethylpiperidinium, and the
- 20 like) or a residue derived from an alkanolamine (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, and the like);
- phosphate alkyl or alkylaryl esters, such as Rhodafac RA600, Rhodafac PA15 or Rhodafac PA23, sold by
- 25 Rhône-Poulenc.
- organic detergency adjuvants (builders) (in a proportion of 0.1 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of

the formulation), such as

- water-soluble polyphosphonates
 - water-soluble salts of carboxyl polymers or copolymers, such as
- 5 • polycarboxylate or hydroxypolycarboxylate ethers
- citrates
 - salts of polyacetic acids
- (ethylenediaminetetraacetates, nitrilotriacetates, such
- 10 as Nervanaid NTA Na₃, sold by Rhône-Poulenc, or N-(2-hydroxyethyl)nitrilodiacetates)
- salts of (C₅-C₂₀ alkyl)succinic acids
 - polyacetal carboxylic esters
 - salts of polyaspartic or polyglutamic acids
- 15 inorganic detergency adjuvants (builders) (in a proportion of 0.1 to 50%, preferably of 0.1 to 20%, of the formulation), such as
- alkali metal, ammonium or alkanolamine polyphosphates, such as Rhodiaphos HPA3.5, sold by
- 20 Rhône-Poulenc
- alkali metal pyrophosphates
 - silicates
 - alkali metal or alkaline earth metal carbonates
 - cogranules of hydrated alkali metal silicates and
- 25 of alkali metal (sodium or potassium) carbonates disclosed in EP-A-488,868, such as Nabion 15, sold by Rhône-Poulenc

hydrotropic agents in the case of liquid formulae, such as sodium cumene- or xylenesulphonate or phosphate esters, such as Rhodafac HA70, sold by Rhône-Poulenc.

The following examples are given by way of
5 illustration.

DEFOAMING TEST

Principle of the test

The test consists in observing, for 15 minutes, the foam formed after stirring a test solution
10 comprising a foaming agent and a defoaming agent for 5 minutes and in comparing the results with those observed in the absence of defoaming agent (reference solution).

Procedure

15 900 g of test solution are placed in a 2 litre stainless steel beaker (height of 190 mm and diameter of 120 mm) which has been cleaned beforehand and which is held firm with respect to a stirrer system composed of a paddle (Raynerie centripetal paddle with
20 a diameter of 40 mm, driven by a Raynerie stirrer of Turbotest 1044 type) and of a baffle.

The stirrer is switched on at 2000 revolutions/minute for 5 minutes.

The beaker is subsequently removed from the stirrer
25 system; its contents are poured as quickly as possible into a 2 litre graduated measuring cylinder (NF B 35302), so that the liquid and the foam flow

along the wall of the measuring cylinder.

The clock is started and the volume of foam (situated between the top level and the bottom level) is recorded after 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 and 15 minutes.

- 5 These measurements are made with the reference solution and then with a solution comprising the defoaming agent to be tested.

Expression of the results

- The latter can be expressed either by the
10 volume of foam in ml observed or by measurement of the efficiency parameter E in %, calculated as follows:

$$E = [S_o - S_c] / S_o \times 100$$

- So being the area of the curve expressing the volume of foam formed with the reference solution as a function
15 of the time (0 to 15 minutes),

Sc being the area of the curve expressing the volume of foam formed with the tested solution as a function of the time (0 to 15 minutes).

- The efficiency of the defoaming agent increases as Sc
20 decreases.

Example 1

Preparation of Nopol 3 PO/6 EO/15 PO

- Nopol of formula (II') (1 kg, 6 mol) and an aqueous potassium hydroxide solution (50%, 17.7 g) are
25 introduced into a 12 litre alkoxylation reactor.

The reaction mixture is dehydrated at 120°C under a nitrogen stream.

The mixture is subsequently heated to 165°C and propylene oxide (1.045 kg, 3 molar equivalents) is introduced. At the end of the addition of propylene oxide, ethylene oxide (1.586 kg, 6 molar equivalents) is introduced.

At the end of the addition of ethylene oxide, propylene oxide (5.227 kg, 15 molar equivalents) is introduced. The reaction mixture is then cooled and neutralized by addition of acetic acid until a pH of 7 is obtained.

10 The liquid is filtered through adsorbant earth (Clarcel DIC).

A clear fluid liquid is obtained.

A solution in butyl digol comprising 10% by weight of the said liquid prepared above exhibits a cloud

15 temperature of 35.5°C.

Example 2

Preparation of Arbanol 2 PO/7.5 EO/5 PO

Arbanol of formula (II") (1 kg, 5 mol) and an aqueous potassium hydroxide solution (50%, 9.4 g) are

20 introduced into a 6 litre alkoxylation reactor.

The reaction mixture is dehydrated at 120°C under a nitrogen stream.

The mixture is subsequently heated to 165°C and propylene oxide (0.58 kg, 2 molar equivalents) is

25 introduced. At the end of the addition of propylene oxide, ethylene oxide (1.652 kg, 7.5 molar equivalents) is introduced.

At the end of the addition of ethylene oxide, propylene oxide (1.452 kg, 5 molar equivalents) is introduced.

The reaction mixture is then cooled and neutralized by addition of acetic acid until a pH of 7 is obtained.

- 5 The liquid is filtered through adsorbant earth (Clarcel DIC).

A clear fluid liquid is obtained.

A solution in distilled water comprising 1% by weight of the said liquid prepared above exhibits a cloud

- 10 temperature of 32.5°C.

Example 3

Defoaming of aqueous media for degreasing metal surfaces (sheets, platforms) in alkaline medium

- Defoaming test -

- 15 The defoaming test described above is carried out at 50°C on an aqueous medium composed of

- 20 g/l of an alkaline detergent, comprising 45% of active material, composed of equal amounts by weight of potash, of sodium metasilicate (Simet GA5, granules of
- 20 anhydrous metasilicate and of metasilicate pentahydrate, sold by Rhône-Poulenc) and of tetrapotassium pyrophosphate
- 1 g/l of foaming Igepal NP10 (nonylphenol comprising 10 oxyethylene units)
- 25 • 0.5 g/l of defoaming surface-active agent to be tested.

The surface-active systems tested are as follows:

- * 1 g/l of Igepal NP10 alone (reference)
- * 1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol
3 PO/6 EO/15 PO prepared in Example 1
- * 1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol
5 7.5 EO/5.5 PO prepared as disclosed in WO 96/01245
- * 1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol
2 PO/5.1 EO prepared in Example 2-2.6 of WO 96/01245
- * 1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Plurafac LF 431,
a commercial defoaming agent (alcohol x EO/y PO-CH₃,
10 sold by BASF)
- * 1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Miravon B12 DF,
a commercial defoaming agent (alcohol x EO/y PO, sold
by Rhône-Poulenc).

The cloud temperatures of the alkaline
15 solutions obtained are as follows:

Alkaline solution comprising	Cloud temperatures
1 g/l of Igepal NP10 alone	61°C
1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol 3 PO/6 EO/15 PO	42°C
1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol 7.5 EO/5.5 PO	55°C
1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Nopol 2 PO/5.1 EO	45°C
1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Plurafac LF 431	47°C
1 g/l of Igepal NP10 + 0.5 g/l of Miravon B12 DF	41°C

The volumes of foam measured as a function of the time are given in the table below:

Surfactant system	Volume of foam in ml after							
	30"	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	10 min	15 min
NP 10 alone	1540	1280	1020	940	780	730	650	520
NP 10 + Nopol 3 PO/6 EO/ 15 PO	180	160	140	120	100	80	60	60
NP 10 + Plurafac LF 431	500	400	240	170	130	110	80	60
NP 10 + Miravon B12 DF	160	140	90	80	70	70	60	50
NP 10 + Nopol 7.5 EO/ 5.5 PO	1600	1400	1200	1100	900	830	750	600
NP 10 + Nopol 2 PO/5.1 EO	1500	1200	950	850	750	650	570	460

- Degreasing test -

- Greasing

Predegreased steel plates with the trademark
5 "Q-Panel" Stock No. R-36, type "Dull matt finish", with
dimensions of 0.8 × 76 × 152 mm, are immersed for 2

minutes in a whole lubricating oil formulated for rolling (of automobile steel sheets) with the trademark Quaker 6130 N from Quaker Chemicals and are then suspended for draining for 24 hours.

5 - Cleaning and rinsing

The greased plates are introduced into a Ciemme Laro 350 machine for degreasing by spraying. The degreasing temperature is 45°C and the pressure is 2 bar.

- 10 A basic degreasing medium (pH 12-13) is prepared by diluting an aqueous detergent comprising 45% by weight of active material, composed of equal amounts by weight of potash, of sodium metasilicate (Simet GA5, granules of anhydrous metasilicate and of metasilicate
- 15 pentahydrate, sold by Rhône-Poulenc) and of tetrapotassium pyrophosphate, in water to 8 g/l and adding 1.5 g/l of surface-active system to be tested, i.e.

- * 1.5 g/l of Igepal NP10 alone
- 20 * 1.5 g/l of a system composed of 50% of Igepal NP10 and of 50% of Nopol 3 PO/6 EO/15 PO
- * 1.5 g/l of a system composed of 50% of Igepal NP10 and of 50% of Miravon B12 DF.

- The immersion time of the plates in the degreasing
- 25 solution is chosen in order to allow complete degreasing, that is to say corresponding, after rinsing the plates under a stream of ordinary water for 5

seconds on each face (flow rate = 2 l/min; temperature 15-17°C), to the grading 4 (complete covering of both faces of the plates by a continuous film of water).

- Results

5 The time necessary in order to arrive at complete degreasing of the plates (grading 4) is shown in the following table.

Surfactant	Time in seconds in order to achieve the grading 4
Igepal NP10	30
50% Igepal NP10 + 50% Nopol 3 PO/6 EO/15 PO	30
50% Igepal NP10 + 50% Miravon B12 DF	45

10 It is found that the Nopol 3 PO/6 EO/15 PO according to the invention has made it possible to completely defoam the medium without damaging the performance of the degreasing surface-active agent.

Example 4

15 Defoaming of aqueous media comprising albumin (household detergency in dishwashers)

The defoaming test described above is carried out on an aqueous medium comprising

- albumin (powdered egg albumin from Prolabo

20 - foaming agent)

0.66 g/l

- sodium carbonate 3.83 g/l
- defoaming agent to be tested 0.33 g/l

The surface-active agents tested are

- * Nopol 3 PO/6 EO/15 PO prepared in Example 1
- 5 * Arbanol 2 PO/7.5 EO/5 PO prepared in Example 2
- * Plurafac LF 403 (defoaming alkoxyated linear alcohol from BASF)
- * Miravon B12 DF
- * Nopol 3 PO/6 EO prepared as disclosed in WO 96/01245
- 10 The results obtained are as follows:

Defoaming agent	Efficiency E %
Nopol 3 PO/6 EO/15 PO	99.1
Arbanol 2 PO/7.5 EO/5 PO	81.4
Plurafac LF 403	94.4
Miravon B12 DF	92.05
Nopol 3 PO/6 EO	66.59

Example 5

- Defoaming of aqueous media comprising milk (industrial
 15 and institutional detergency)

The defoaming test described above is carried out on an aqueous medium comprising

- skimmed milk powder with 0% fat (Bridel milk spray
- foaming agent) 25 g/l
- 20 - soda 20 g/l
- defoaming surface-active agent to be

tested

0.5 g/l

The surface-active agents tested are

- * Nopol 3 PO/6 EO/15 PO
- * Arbanol 2 PO/7.5 EO/5 PO prepared in Example 2
- 5 * Triton DF16 (defoaming polyethoxylated linear alcohol from Union Carbide)
- * Miravon B12 DF

The results obtained are as follows:

Defoaming agent	Efficiency E %
Nopol 3 PO/6 EO/15 PO	95.5
Arbanol 2 PO/7.5 EO/5 PO	96.3
Triton DF16	60
Miravon B12 DF	97

10

Example 6

The defoaming test is carried out in a machine for washing laundry with a vertical window of AEG 2050 type, under the real conditions of a washing cycle at 95°C.

15

Use is made, in a proportion of 5 g/l, of a washing powder comprising the following components

Glucopon 600 CS/UP/PF (as is) from Henkel (foaming agent) (polyglucoside exhibiting a C ₁₂ -C ₁₄ linear chain, comprising 50-53% of active material)	12%
Perborate monohydrate	15%
TAED (92% by weight aqueous solution of tetraacetylenediamine)	5%
Nabion from Rhône-Poulenc (cogranules of sodium silicate and of sodium carbonate)	38%
Sodium carbonate	8%
Sodium sulphate	10.6%
Sokalan CP5 from BASF (acrylic/maleic copolymer)	5%
Dequest 2016 from Monsanto (phosphonate)	1.6%
Carboxymethylcellulose	1.5%
Esperase	0.15%
Savinase	0.15%
Defoaming agent to be tested	3%

The surface-active agents tested are as follows

- * Nopol 3 PO/6 EO/15 PO
- 5 * Miravon B12 DF
- * Nopol 3 PO/6 EO

A standardized washing load, composed of 10 cotton cloths, is introduced via the window and programme 5 of the washing machine is started, so as to
 10 operate at a constant water content.

At the end of this programme, 65 g of washing powder

are introduced and the 95°C without prewash programme is started.

The volume of foam formed during the programme is measured visually.

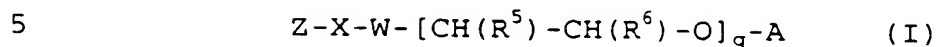
- 5 The results are recorded on the graph in Figure 3, which represents the foam height, expressed as % of window height, observed as a function of time. The temperature profile of the entire operation also appears on this graph.

10 The results show that

- * Nopol 3 PO/6 EO/15 PO efficiently defoams the detergent formula; it is at least as efficient at Miravon B12 DF
 - * without defoaming agent or in the presence of Nopol
- 15 3 PO/6 EO as defoaming agent, the machine overflows, which requires the test to be halted.

CLAIMS

1. Polyalkoxylated terpenic compounds of formula (I)



in which formula:

- the Z symbol represents a bicyclo[a.b.c]heptenyl or bicyclo[a.b.c]heptyl radical, optionally substituted by at least one C₁-C₆ alkyl radical, preferably a methyl radical,

10 radical,

a, b and c being such that:

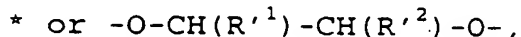
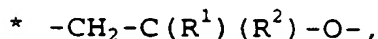
* $a + b + c = 5,$

* $a = 2, 3 \text{ or } 4,$

* $b = 1 \text{ or } 2,$

15 * $c = 0 \text{ or } 1,$

- the X symbol represents a group



the R¹ and R² symbols being identical or different and representing a linear or branched C₁-C₆ (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, in particular a methyl group, or preferably a hydrogen atom,

20

the R'¹ and R'² symbols being identical or different and representing a linear or branched C₁-C₂₂ (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, in particular a methyl group, or preferably a hydrogen atom,

25

- the R⁵ and R⁶ symbols are different, one representing a hydrogen atom and the other a linear or branched

C_1-C_{22} (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, preferably a methyl group,

- q is a mean value which can range from 1 to 30, preferably from 5 to 20,

5 - W represents a polyblock group composed of different $-[B]_n-$ and $-[C]_p-$ blocks,

B representing a $-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{CH}(\text{R}^4)-\text{O}-$ group, in which R^3 and R^4 are identical or different and represent a hydrogen atom or a linear or branched C_1-C_{22} (cyclo)alkyl or (cyclo)alkenyl group, preferably a methyl group, R^3 and R^4 being different when one of them represents hydrogen,

C representing an oxyethylene group $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (EO),

15 n being a mean value which can range from 1 to 10, preferably from 2 to 4,

p being a mean value which can range from 1 to 100, preferably from 3 to 20, the said polyblock group W being bonded to the X unit

20 by one of its $-[B]_n-$ blocks,

- A represents a hydrogen atom, a C_1-C_6 alkyl radical, an aryl or alkylaryl radical, a halogen atom, a $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{R}^7$ group, where the R^7 symbol represents a linear or branched or cyclic C_1-C_{22} alkyl radical or an aryl radical, or a group chosen from $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OPO}_3(\text{M})_2$, $-(\text{CH}_2)_a-\text{COOM}$ or $-(\text{CH}_2)_b-\text{SO}_3\text{M}$, with a and b ranging from 1 to 6 and M representing H, Na, K, Li or $\text{N}(\text{RR}'\text{R}''\text{R}''')$,

where the R, R', R" and R''' symbols are identical or different and represent a hydrogen atom or an optionally hydroxylated linear or branched or cyclic C₁-C₂₂ alkyl radical.

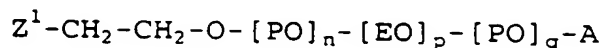
- 5 2. Polyalkoxylated terpenic compounds according to claim 1, characterized in that the Z symbol represents a Z¹ or Z² radical, Z¹ being
- a bicyclo[3.1.1]heptenyl radical, preferably
- 10 substituted on its carbon atom at the 6-position by at least one C₁-C₆ alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,
- the said bicyclo[3.1.1]heptenyl radical being bonded to the X unit of formula -CH₂-C(R¹)(R²)-O- via its carbon
- 15 atom at the 2-position;
- or a bicyclo[2.2.1]heptenyl radical, preferably substituted on its carbon atom at the 7-position by at least one C₁-C₆ alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,
- 20 the said bicyclo[2.2.1]heptenyl radical being bonded to the X unit of formula -CH₂-C(R¹)(R²)-O- via its carbon atom at the 2-position or at the 3-position;
- and Z² being a bicyclo[2.2.1]heptyl radical, preferably substituted on its carbon atom at the 7-position by at
- 25 least one C₁-C₆ alkyl radical, very particularly by two methyl radicals,
- the said bicyclo[2.2.1]heptyl radical being bonded to

the X unit of formula $-O-CH(R'^1)-CH(R'^2)-O-$ via its carbon atom at the 2-position or at the 3-position.

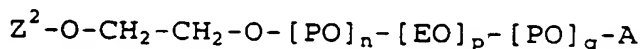
3. Polyalkoxylated terpenic compounds according to claim 1 or 2, characterized in that the
5 said $[B]_n$ and $[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q$ blocks are $[PO]_n$ and $[PO]_q$ polyoxypropylene blocks.

4. Polyalkoxylated terpenic compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the W symbol represents a $-[B]_n-[C]_p-$ diblock
10 group, the $[B]_n$ block being a $[PO]_n$ polyoxypropylene block and the $[C]_p$ block being an $[EO]_p$ polyoxyethylene block.

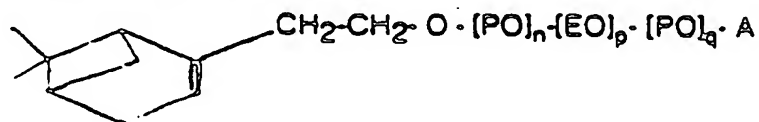
5. Polyalkoxylated terpenic compounds according to claim 2, characterized in that they have
15 the formula



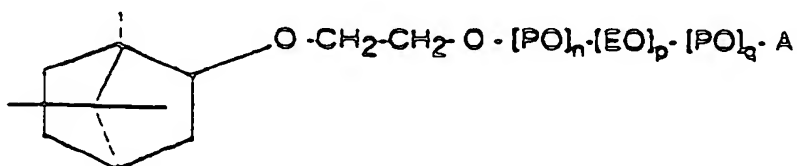
or



6. Polyalkoxylated terpenic compounds
20 according to any one of claims 1 to 5, characterized in that they have the formula

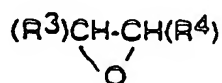


or

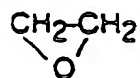


7. Polyalkoxylated terpenic compounds according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the mean values of n, p and q are chosen so that a 1% by weight solution in distilled water of the said compound exhibits a cloud point of less than 40°C.

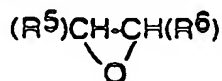
8. Process for the preparation of the polyalkoxylated terpenic compounds forming the subject-matter of claim 1 by successive polyalkoxylation reactions of a reactant of formula Z-XH, where Z and X have the definition given in claim 1, with alkylene oxide (AO1) of formula



ethylene oxide (EO) of formula

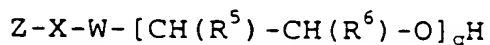


and alkylene oxide (AO2) of formula



R^3 , R^4 , R^5 and R^6 having the definition given in claim 1, with successive introduction of the alkylene oxides (AO1) and (EO) and final introduction of alkylene oxide (AO2),

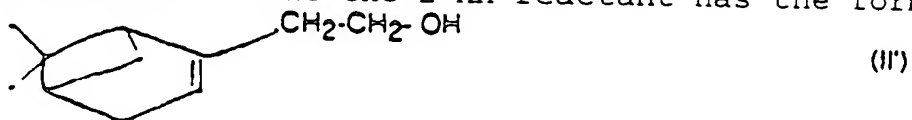
in order to obtain a product of formula



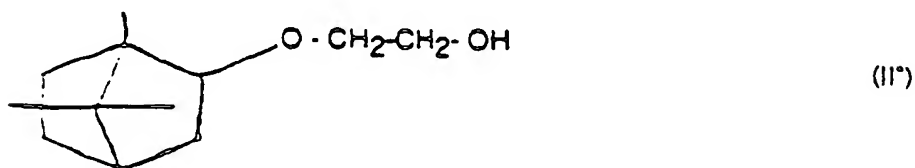
in which W and q have the definition given in claim 1, and then optionally functionalization in order to convert the terminal hydrogen atom into one of the A substituents, other than hydrogen, as defined in

claim 1.

9. Process according to claim 8, characterized in that the Z-XH reactant has the formula



5 or



10. Process according to claim 8 or 9, characterized in that the alkylene oxides (AO1) and (AO2) are propylene oxide.

10 11. Use as defoaming agent in aqueous media which can form foams of at least one polyalkoxylated terpenic compound forming the subject-matter of any one of claims 1 to 7 or obtained according to the process forming the subject-matter of any one of claims 8 to
15 10.

12. Use according to claim 11, characterized in that the said aqueous media, for which it is necessary to limit the volume of foam which can be formed, are aqueous media for degreasing metal sheets
20 in alkaline medium, aqueous media for degreasing drilling platforms, aqueous media employed for cleaning oil drilling wells drilled by means of oil-based fluids, and aqueous detergent media used in household detergency or in industrial and institutional

detergency.

13. Aqueous compositions for degreasing metal surfaces in alkaline medium or oil drilling wells or detergents comprising at least one polyalkoxylated
5 terpenic compound forming the subject-matter of any one of claims 1 to 7 or obtained according to the process forming the subject-matter of any one of claims 8 to 10.

ABSTRACT

POLYALKOXYLATED TERPENIC COMPOUNDS, THEIR PROCESS OF
PREPARATION AND THEIR USE AS DEFOAMING AGENTS

The invention concerns polyalkoxylated terpenic compounds of formula $Z-X-W-[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q-A$ in which Z is a bicycloheptenyl or bicycloheptyl radical, preferably substituted by methy radicals; X is preferably a $-CH_2-CH_2-O$ or $O-CH_2-CH_2-O-$ radical; W is a polysequence, preferably polyoxypropylene and polyoxyethylene; $[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q$ is a sequence different from a polyoxyethylene sequence, preferably polyoxypropylene; A is H, a functional or hydrocarbon group. They can be prepared by successively polyalcoxylating the reagent Z-XH. They can be used as antifoaming agents in foaming aqueous media, in particular in degreasing aqueous media in alkaline medium of sheet metals, as well as detergent aqueous media in household washing or industrial and institutional washing.

1/3
FIGURE 1

Figure 1.a

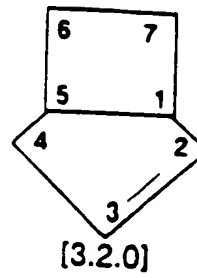


Figure 1.b

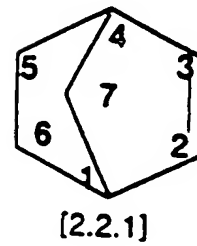


Figure 1.c

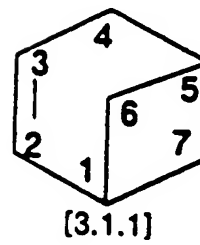


Figure 1.d

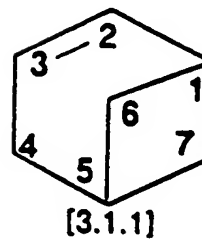


Figure 1.e

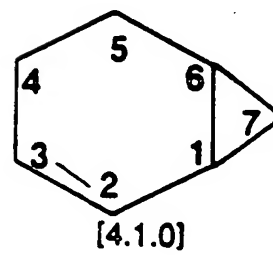
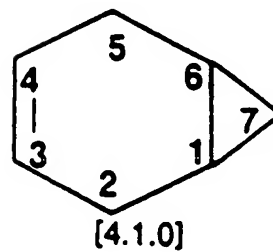
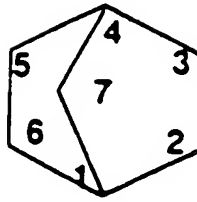


Figure 1.f



2/3
FIGURE 2



[2.2.1]

FIGURE 3

